

**Tautomere
Cyclotri(phosphazen)/Cyclotri(phosphaza)dien-
und -dienon-Systeme:
1,2- bzw. 1,3-Verschiebung und Chelatbildung**

Klaus Blanck

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Tautomere

Cyclotri(phosphazen)/Cyclotri(phosphaza)dien-

und -dienon-Systeme:

1,2- bzw. 1,3-Verschiebung und Chelatbildung

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt von

Klaus Blanck

aus

Berlin

1975



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Alfred Schmidpeter
 2. Prof. Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1976

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahr 1971 von dem 1971 in
anlässlich der Abgabe der Arbeit der Universität Bonn
1971.

Seine Arbeit wurde

Seine Arbeit wurde

Seine Arbeit wurde

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1969 bis Januar 1975 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Schmidpeter

danke ich herzlich für sein Interesse an meiner Arbeit, das mit einer steten Bereitschaft zur Diskussion verbunden war.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einführung	1
2 1,2-Verschiebungen in Phosphorverbindungen	5
2.1 Alkylphosphin/Phosphinalkylen-Tautomerie	6
2.2 Hydroxyphosphin/Phosphinoxid-Tautomerie	7
2.3 Thiolphosphin/Phosphinsulfid-Tautomerie	13
2.4 Selenolphosphin/Phosphinselenid-Tautomerie	14
2.5 Aminophosphin/Phosphinimin-Tautomerie	15
2.6 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenyl- cyclotri(λ^5 -phosphazen)	20
2.6.1 H/D-Austausch	21
2.6.2 Umsetzung mit Methyljodid	23
2.6.3 Carbonylverbindungen	25
2.6.3.1 Aceton	25
2.6.3.2 aromatischen Aldehyden	26
2.6.3.3 α,β -Diketonen	31
2.6.3.4 p-Benzochinon	33
2.6.4 Isothiocyanaten	37
2.6.5 Umsetzungsversuche mit Schwefelkohlenstoff, Diäthylcyanamid	38
2.6.6 Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen	40
2.6.6.1 Fumar-, Maleinsäurediäthylester	40
2.6.6.2 ω -Nitrostyrol	42

2.6.6.3	Umsetzungsversuche mit Acrylnitril, Crotonnitril, Zimtsäuremethylester	43
2.6.7	Umsetzung mit Halogenen	44
2.6.8	Oxidation und Schwefelung	44
2.6.9	Umsetzung mit Metallhalogeniden	45
2.6.9.1	Palladiumdichlorid	46
2.6.9.2	Platindichlorid	53
3	1,3-Verschiebungen in Phosphorverbindungen	59
3.1	Thiono/Thiol-Tautomerie	60
3.2	Amid/Imidol-Tautomerie	61
3.3	Thioamid/Iminothiol-Tautomerie	67
3.4	Amidin-Tautomerie	68
3.5	Phosphinoxid/Hydroxyphosphinmethylen-Tautomerie	68
3.6	2-Oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphaza)- 3,5-diene	70
3.6.1	Methylierung	73
3.6.2	Methylwanderung und Zweitmethylierung	78
3.6.3	Anhydridbildung	85
3.7	4,4,6,6-Tetraphenyl-2-thioxocyclotri(λ^5 -phosphaza)- 3,5-diene	94
3.7.1	Methylierung	100
3.8	2-Amino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phos- phazen)e	103
4	1,3-Chelatbildung	107
4.1	Einleitung	107

4.2	Versuche mit 2-Oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri- (λ^5 -phosphaza)-3,5-dienen	111
4.3	Umsetzungen mit 4,4,6,6-Tetraphenyl-2-thioxo- cyclotri(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienen	112
5	Experimenteller Teil	121
6	Zusammenfassung	147
7	Literaturverzeichnis	155

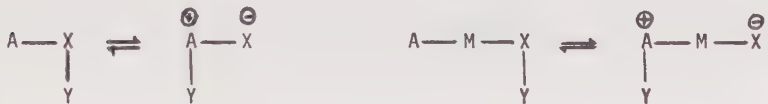
A B K O R Z U N G E N

Am	Amyl
Ar	Aryl
Bu	Butyl
nBu	n-Butyl
Et	Äthyl
i	iso
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
Tos	Tosyl

Für die ^1H -NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS) als interner und für die ^{31}P -NMR-Spektren 85 %ige Orthophosphorsäure (OPA) als externer Standard verwendet. Die in den Tabellen angeführten Verschiebungswerte sind in "parts per million" (ppm), die Kopplungskonstanten J in "Hertz" angegeben. In den ^1H -NMR-Spektren sind die Verschiebungen gemäß den Empfehlungen der Commission on Molecular Structure and Spectroscopy (1) vom Standard aus zu niederen Feldstärken hin positiv angegeben, während in den ^{31}P -NMR-Spektren die Verschiebungen in der gleichen Richtung negativ aufgeführt sind.

1 Einführung.

Eine einfache Form der Tautomerie besteht in der Verschiebung eines Substituenten Y längs einer Gerüstkette von X nach A. Je nach dem Abstand der beiden Positionen A und X sind dabei 1,2-, 1,3-Verschiebungen usw. zu unterscheiden. Die Verschiebung eines Substituenten an einer ladungsfreien Kette bringt notwendigerweise zunächst entgegengesetzte Ladungen auf A und X mit sich, z.B. bei der Verschiebung von Y als Kation:



Diese Ladungstrennung steht der Verschiebung entgegen, und eine Verschiebung wird in der Regel nur dort möglich, wo sich die Ladungen ausgleichen können. Das ist der Fall bei 1,3-Verschiebungen längs einer ungesättigten Kette.

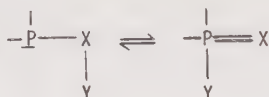


Die Keto/Enol-Tautomerie und andere klassische Triadentautomerien sind Beispiele dafür.

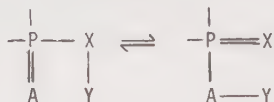
Im Fall der 1,2-Verschiebung ist ein Ladungsausgleich nur möglich, wenn sich die Bindigkeit (Oxidationsstufe) von A dabei um 2 erhöht. Diese Möglichkeit steht im allgemeinen erst den Elementen der 2. Achterperiode offen, und 1,2-Verschiebungen treten deshalb in der Regel erst dort als beobachtbare Gleichgewichte auf.



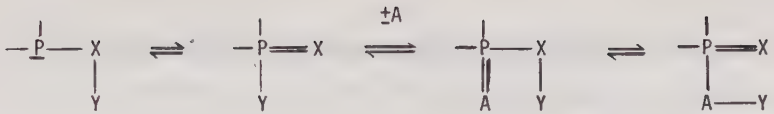
Besonders gute Beispiele dafür bietet die Chemie des Phosphors.



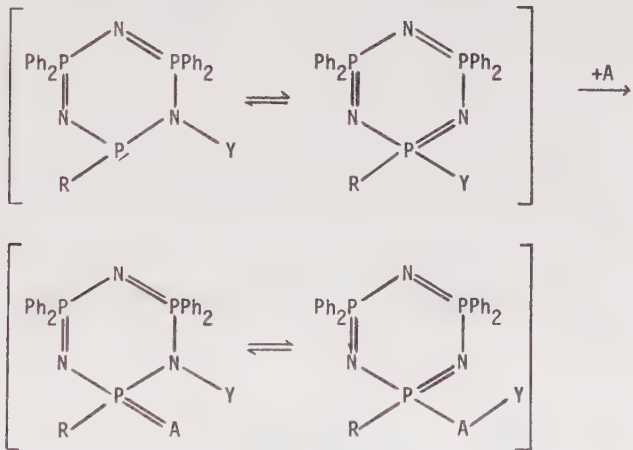
Andererseits kann der Phosphor aber auch die Rolle des Zentrums M bei 1,3-Verschiebungen übernehmen.



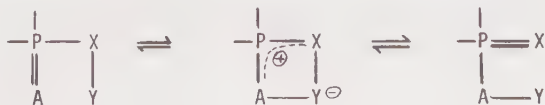
Die beiden zuletzt genannten Gleichgewichte hängen eng miteinander zusammen. Sie fallen nicht nur formal für A = freies Elektronenpaar als Pseudoligand zusammen, sondern gehen auch real durch oxidative Addition eines Elektrophils A bzw. durch reduktive Ablösung von A ineinander über.



In der vorliegenden Arbeit werden die Gleichgewichte beider Arten diskutiert und für den speziellen Fall, daß PX Teil eines Cyclotri(phosphaza)dien- bzw. Cyclotri(phosphazen)-Ringes ist, untersucht (Abschnitte 2 und 3).



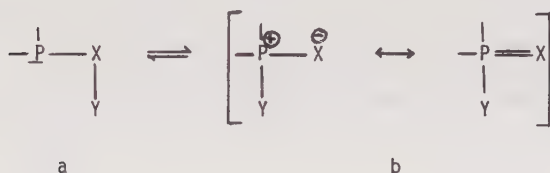
Bietet Y die Möglichkeit zweifacher Koordination, so kann die 1,3-Verschiebung zur Ringbildung entarten. Was sonst den Übergang der Verschiebung bildet, wird hier zur stabilen Alternative.



Beispiele dafür sind die Vierring-Chelate. Sie werden in Abschnitt 4 in die Betrachtung einbezogen und wieder für den speziellen Fall der Cyclophosphazen-Derivate durch neuartige Beispiele belegt.

2 1,2-Verschiebungen in Phosphorverbindungen

Ein im Sinne einer 1,2-Verschiebung eines Substituenten Y bestehendes Gleichgewicht der allgemeinen Form



beruht auf dem σ -Donorvermögen des Phosphinphosphors (in a) und dem π -Akzeptorvermögen des Phosphoniumphosphors (in b). Ersteres zeigt sich in der Ausbildung einer stabilen P-Y-Bindung (in b), letzteres in der Stabilisierung der nach Ablösung von Y an X entstandenen negativen Ladung.

Im Falle des zu untersuchenden Cyclophosphazens (s. Abschnitt 2.6) steht für X Stickstoff. Als weitere Varianten von X bieten sich jedoch auch Elemente der dem Stickstoff benachbarten Hauptgruppen des Periodensystems an, wie einerseits in der 4. Hauptgruppe Kohlenstoff und andererseits in der 6. Hauptgruppe Sauerstoff, Schwefel und Selen. Mit ihnen soll die Diskussion der 1,2-Verschiebungen beginnen.

Zusammengefaßt stehen also für X:

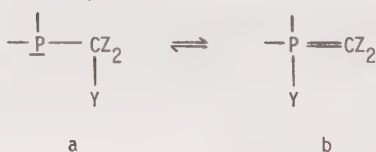
$\text{X} = \text{CZ}_2, \text{NZ}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ (Z: Substituent am Kohlenstoff bzw. Stickstoff)

Bezüglich Y soll sich die Diskussion sowohl im folgenden Abschnitt als auch in den übrigen Kapiteln auf $Y = H, \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{|}}{-}}$ (in besonderen Fällen auch $\overset{\overset{|}{Si}}{\underset{\underset{|}{|}}{-}}$, $\overset{\overset{|}{Ge}}{\underset{\underset{|}{|}}{-}}$) und M beschränken.

Es ist anzunehmen, daß bei vorgegebenem X die Lage des Gleichgewichtes von Y selbst, von der Natur der Reste am Phosphor und ggf. von Z abhängt.

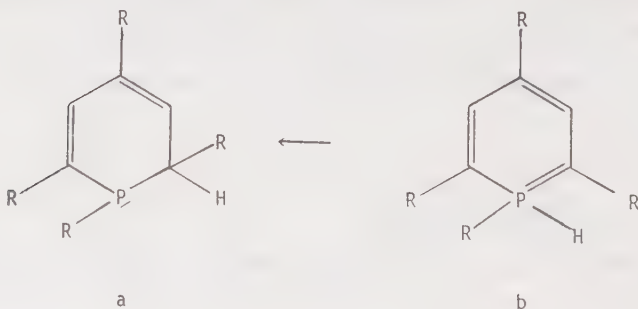
2.1 Alkylphosphin/Phosphinalkylen-Tautomerie ($X = CZ_2$)

Ein Tautomerie-Gleichgewicht der Form

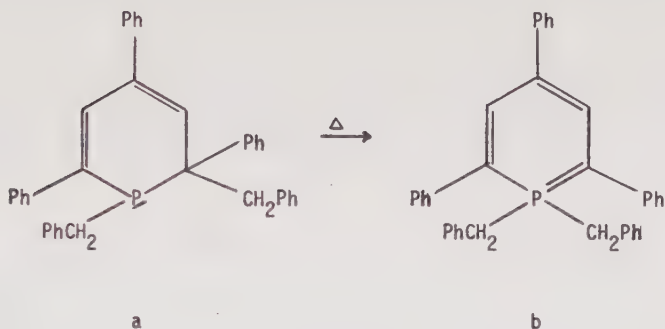


wird bisher in der Literatur nur in λ^5 -Phosphorinen diskutiert (2).

Für $Y = H$ liegt es auf der linken Seite, wie auch bei den Alkylphosphinen.

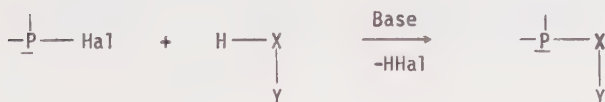


Für Y = Benzyl liegt es auf der rechten Seite. Die metastabile Form a lagert bei hoher Temperatur in die stabilere Form b um:



2.2 Hydroxyphosphin/Phosphinoxid-Tautomerie (X = O)

Für X = O und Y = Alkyl dominiert die Phosphinoxid-Form (3).
Je nach Mobilität, d.h. Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes, gelingt es, durch Einschlagen geeigneter präparativer Wege, auch metastabile Formen darzustellen, wie z.B.

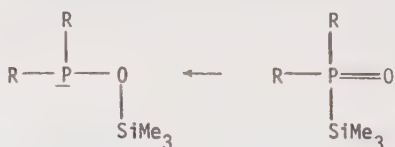


die jedoch leicht in die thermodynamisch stabilere Form umlagern können, wie der klassische Fall der Michaelis-Arbusov-Umlagerung zeigt (4).



R = Alkyl

Verläßt man mit Y den Kohlenstoff und geht zu den anderen Elementen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems über, so zeigt sich, daß das Gleichgewicht für Y = SiMe₃ auf der linken Seite liegt.



R = F, CF₃ (5), n-Butyl (6)

Gleiches gilt für SiPh₃, Ge(nBu)₃, Sn(nBu)₃ (6).

Auch für andere Metalle liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, wie für Y = Alkalimetall (7 - 9), Silber (10, 11), Thallium bzw. Dimethyl-thallium (12).

Für $Y = H$ liegt das Gleichgewicht



im allgemeinen auf der rechten Seite. Hier ist die Mobilität so groß, daß es nicht gelingt, die andere Form zu fassen.

Mit Hilfe stark elektronegativer Reste am Phosphor kann man jedoch dessen Basizität so weit verringern und damit das Gleichgewicht soweit nach links verschieben, daß entweder beide Formen a und b zu etwa gleichen Teilen nebeneinander vorliegen (13),

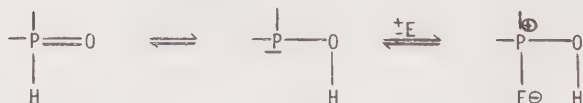


oder sogar nur noch die Hydroxyphosphin-Form a nachweisbar ist (14).



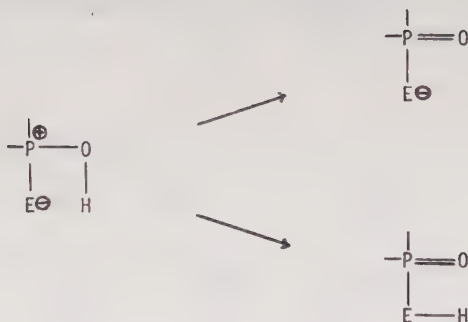
Obwohl also das Hydroxyphosphin/Phosphinoxid-Gleichgewicht bis auf die soeben genannten beiden Ausnahmen soweit auf der rechten Seite des Phosphinoxids b liegt, man also immer nur diese eine Form vorfindet, muß die Bildung der tautomeren Form des Hydroxyphosphins a allen Reaktionen der Hydrogenphosphite bzw. PH-Phosphinoxide mit elektrophilen Reagenzien, die nicht durch starke Basen katalysiert werden, vorgelagert sein (15). Dafür sprechen kinetische Untersuchungen an Dialkylphosphiten [Oxidation mit Halogenen (15 - 18), H/D-Austausch (19 - 21), vgl. aber (22)] und an Diaryl- und Dialkylphosphinoxiden [Oxidation mit Persäuren (23, 24), H/D-Austausch (25, 26)].

Die Umsetzung mit einem elektrophilen Reaktionspartner kann demnach wie folgt formuliert werden,



E: elektrophiles Reagens.

wobei sich das Produkt durch Deprotonierung oder Protonenwanderung stabilisieren kann.

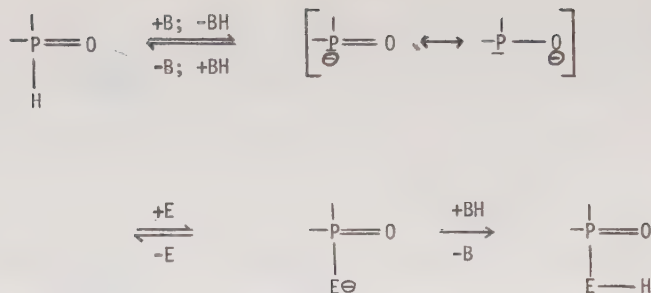


Reaktionspartner, die am Phosphor reagieren, lassen sich hierbei in zwei Gruppen einteilen:

1. Reaktionspartner, die ohne Basenkatalyse reagieren:

Halogene (27, 28), Wasserstoffperoxid (28), Schwefel (28), Nitrosylchlorid (29), Benzoldiazoniumsalze (30), Azodicarbonsäuredimethylester (31, vgl. aber 32), Imine (33), o-Benzochinon (35), p-Benzochinone (offenbar nur bei Reaktionen mit Phosphinoxiden) (36 - 38), p-Benzochinonimine (39, 40), p-Benzochinondiimine (41), Acetylenedicarbonsäuredimethylester (ebenfalls offenbar nur bei Reaktionen mit Phosphinoxiden)(36), sowie Platindichlorid (als dimerer Monophosphinkomplex, 42) und Iridium(I)chlorid (als Dicyloocten-Komplex, 43).

2. Reaktionspartner, die nur bei Gegenwart einer Base merkbar rasch reagieren. Die Umsetzung könnte nach folgendem Schema ablaufen:



E: elektrophiles Reagenz; B: Base.

Hier sind zu nennen:

Phenylazid, Diazomethan (44), Carbodiimide (45), Nitrile (46 - 49), Carbonylverbindungen (eine Ausnahme bilden Hydrogenphosphite, bzw. Carbonylverbindungen, die stark elektronenziehende Reste besitzen, 50 - 57) (58 - 65; 33), ferner auch (66 - 70), vgl. aber (71), p-Benzo- chinone (gilt nur für Hydrogenphosphite, vgl.o.)(72 - 74), elektronen- arme Olefine (75 - 86; 65; 87). Acetylendicarbonsäuredimethylester (gilt nur für Hydrogenphosphite, vgl.o.)(88).

Im Gegensatz zu den Phosphinoxiden reagieren die Silylester mit Carbonylverbindungen ohne Basenkatalyse (89 - 94), da diese schon in der Form a vorliegen. Die Reaktionen laufen analog ab (vgl. Re- aktions-Schema S. 10):



2.3 Thiolphosphin/Phosphinsulfid-Tautomerie

(X = S)

Für die Lage des Gleichgewichtes



gilt das gleiche wie das unter Abschnitt 2.2 für die entsprechenden Sauerstoffverbindungen gesagte. Für Y = Alkyl, Aryl liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite. Die metastabile Form a der Thiophosphinsäureester ist thermisch instabil und lagert in die Form b um (95, 96).



Y = Alkyl, Aryl

Auch liegt mit Y = SiMe₃ für die Substituenten R = F, CF₃ am Phosphor das Gleichgewicht auf der linken Seite (4). Dies gilt auch für Y = H und R = CF₃ (97) (vgl. Abschnitt 2.2). Bis auf diese Ausnahme ist die Thion-Form b die stabilere (98, 99).

Hier lassen sich ebenfalls, wie bei den Phosphinoxiden (s. Abschnitt 2.2), die Reaktionspartner, die am Phosphor reagieren, in zwei Gruppen einteilen.

1. Reaktionspartner, die ohne Basenkatalyse reagieren, wie Chlor (100, 101), Sulfurylchlorid (102), Wasserstoffperoxid, Schwefel (100).
2. Reaktionspartner, die nur bei Gegenwart einer Base merkbar rasch reagieren, wie Carbonylverbindungen (100, 102, 103) (es sei denn, das Phosphinsulfid bzw. die Carbonylverbindung trägt stark elektronenziehende Substituenten, 100), elektronenarme Olefine (100, 102, 104).

Die Reaktionen dürften nach dem gleichen Schema, wie bei den Phosphinoxiden beschrieben, ablaufen (s. Abschnitt 2.2).

2.4 Selenolphosphin/Phosphinselenid-Tautomerie (X = Se)

Auch das Gleichgewicht



liegt für Y = H auf der rechten Seite (105). Selenphosphinigsäure-ester (Y = Alkyl) der Form a lagern leicht in Form b um (95).

Reaktionspartner, die am Phosphor reagieren, lassen sich hier wiederum in zwei Gruppen einteilen.

1. Reaktionspartner, die ohne Basenkatalyse reagieren, wie Chlor, Sulfurylchlorid, Dicyan.
2. Reaktionspartner, die nur basenkatalysiert reagieren wie p-Nitrobenzaldehyd, Acrylnitril (106).

Für die Reaktivität der Phosphinchalkogenide ergeben sich in der Reihe $X = O, S, Se$ also ganz ähnliche Verhältnisse, so daß anzunehmen ist, daß der Gleichgewichtsanteil der Form a überall etwa gleich groß ist.

2.5 Aminophosphin/Phosphinimin-Tautomerie ($X = NZ$)

Geht man von $X = \text{Chalkogen}$ zu $X = NZ$ über, so steht neben Y selbst und den Resten am Phosphor in dem Substituenten Z am Stickstoff eine weitere Variationsmöglichkeit zur Verfügung, mit der die Lage des Gleichgewichtes



beeinflusst werden kann. Für $Y = \text{Alkyl}$, Aryl sind, je nach Darstellungsweise, beide Formen erhältlich. Für $Y = \text{GeMe}_3$ ist die Phosphimin-Form b die stabilere. Darstellbare Vertreter der Form a lagern bei Temperaturerhöhung in b um (107).

Für $Y = \text{H}$ läßt sich die Beeinflußbarkeit des Gleichgewichtes zeigen. Mit dem Substituenten am Phosphor $R = \text{Ph}$ und $Z = \text{Tosyl}$ liegt z.B. das Gleichgewicht auf der linken Seite.



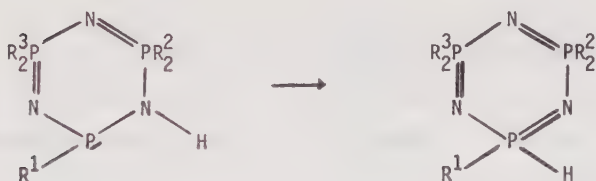
Um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, bedarf es entweder stark elektronenliefernder Substituenten am Phosphor, die dessen Basizität so stark erhöhen, daß das Proton von dem auf Grund des Tosylrestes schon ziemlich elektronenarmen Stickstoff auf den Phosphor verschoben wird, wie mit $R = \text{NMe}_2$ (108).



Das gleiche Ziel erreicht man jedoch auch, wenn man den Tosylrest durch den noch elektronegativeren Rest $Z = \text{SO}_2\text{CF}_3$ ersetzt und dadurch die Basizität des Stickstoffs derart senkt, daß für das Proton nun der Phosphor attraktiver wird (109):



Andererseits liegt jedoch das Gleichgewicht für den Fall der Cyclotri-(phosphazen)e ausschließlich auf der rechten Seite der PH-Phosphazene,



unabhängig von den Resten R^1 , R^2 und R^3 (110, 111).

In allen Fällen liegt das Aminophosphin/Phosphinimin-Gleichgewicht so entschieden auf der rechten (107 - 110) oder auf der linken Seite (109; 112 - 118), daß spektroskopisch nur die eine Form nachweisbar ist (109).

Seine nähere Untersuchung wird dadurch kompliziert, daß die Phosphinimin-Form nur ein nucleophiles Zentrum (am Stickstoff), die Aminophosphin-Form jedoch zwei nucleophile Zentren (am Stickstoff und am Phosphor) besitzt.

So reagieren Phosphinimine, deren Wasserstoff durch einen organischen Rest ersetzt ist, mit elektrophilen Reagenzien wie Alkyl-, Acyl-,

Aroyl- und Nitrosylhalogeniden (119), trockenem Bortrifluorid, Dimethylzinn-dichlorid (120), Carbonylverbindungen (auch α,β -ungesättigten, 121)(119, 121), Schwefelkohlenstoff (122) erwartungsgemäß ausschließlich am Stickstoff.

Für Aminophosphine lassen sich die mit ihnen umgesetzten Verbindungen in zwei Gruppen einteilen:

1. Reaktionspartner, die am Stickstoff reagieren:

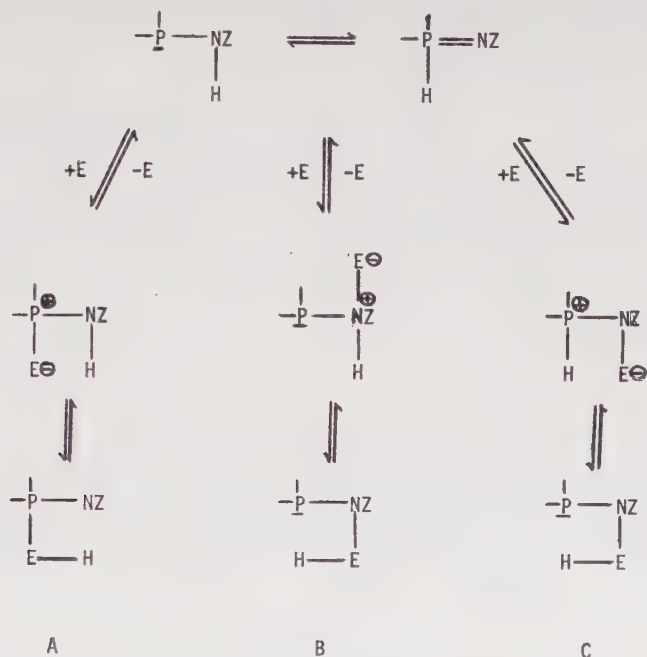
Kohlendioxid (123), Schwefelkohlenstoff (122, 123, 124) und - im Gegensatz zu früheren Annahmen (125 - 127) - Carbonylverbindungen (auch α,β -ungesättigte, 121, 128, 129)(121, 128 - 130). Jedoch gibt es hier auch Fälle, in denen der Angriff der C=O-Gruppe am Phosphor erfolgt. Dies geschieht dann, wenn der Stickstoff einen stark acidifizierenden Rest trägt (131), oder wenn der Phosphor durch den zweiten Reaktionsschritt infolge Ringerweiterung seine Bindungsverhältnisse energetisch günstiger gestalten kann (132).

2. Reaktionspartner, die am Phosphor reagieren:

Sauerstoff (124), Schwefel (124, 122), Tetrachlorkohlenstoff (133, 134), Alkylhalogenide (122, 135 - 138), Chloramin (138), Phenylazid (124), Phenylisothiocyanat (123), obwohl nicht ganz geklärt, und elektronenarme Olefine (119, 139), Schiffbasen (140), α,β -Dicarbonylverbindungen (141), Chinone (142 - 144).

Allen Reaktionen, auch denen mit Phosphiniminen, ist gemeinsam, daß sie ohne Katalyse ablaufen. Bei der Umsetzung eines Phosphinimins mit

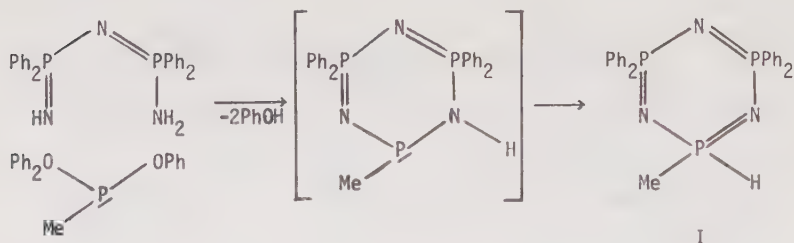
einem elektrophilen Reagenz bieten sich diesem also im Falle der Existenz eines Phosphinimin/Aminophosphin-Tautomeriegleichgewichts drei Reaktionswege an:



Welcher Weg eingeschlagen wird, sollte an einem cyclischen Phosphinimin, nämlich dem 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) untersucht werden. Es sollten sich daraus Schlüsse ziehen lassen können, die für oder gegen das Bestehen eines Tautomeriegleichgewichtes sprechen.

2.6 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri- (λ^5 -phosphazen)

Das 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) wurde durch Kondensation von 1-Amino-1,1,3,3-tetraphenyldi(phosphazen) mit Diphenylmethylphosphonit dargestellt (144):

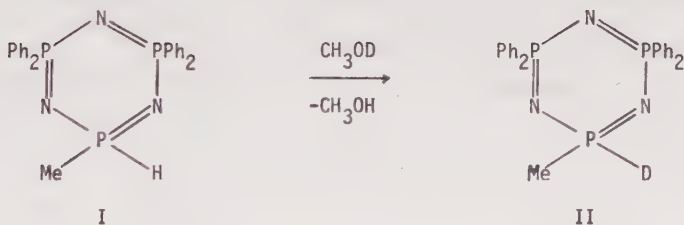


Durch spontane $\text{NH} \rightarrow \text{PH}$ -Tautomerisierung geht das notwendigerweise zunächst entstehende Cyclotri(phosphaza)dien in das Cyclotri(phosphazen) über (145). ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung sind schon beschrieben (145, s.a. Tabelle 1).

Wenn bei den folgenden Umsetzungen der Wasserstoff durch einen anderen Substituenten am Phosphor ersetzt wird, so ist zu erwarten, daß im ^1H -NMR-Spektrum das durch die direkte Phosphor-Proton-Kopplung stark aufgesplante PH-Signal verschwindet. Das symmetrische Dodezett der Methylprotonen muß in ein Doppeltriplett übergehen, da die Methylprotonen dann nur noch mit dem Phosphor in 2-Stellung und den beiden anderen im Ring gebundenen Phosphorkernen in 4,6-Stellung koppeln.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sollte das Signal des 2-ständigen Phosphors nicht mehr die PH-Kopplung zeigen und in Abhängigkeit von der Elektronegativität des neuen Substituenten nach tieferem Feld verschoben sein, während sich die Verschiebung des 4- und 6-ständigen Phosphors nur geringfügig ändern müßte.

2.6.1 H/D-Austausch



Verbindung I wurde in Deuterochloroform mit einem 10-fachen Überschuß Methan-[D]ol versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel/Alkohol-Gemisch abgezogen und erneuert. Nach weiteren 24 Stunden war Verbindung II zu etwa 95 % entstanden (Versuch 1). Im IR-Spektrum erscheint eine breite Bande bei 1.690 cm^{-1} , die der P-D-Streckschwingung zuzuordnen ist (vgl. 146).

^1H -NMR-Spektrum und ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen erwartungsgemäß, daß sich alle Verschiebungen und verbliebenen Phosphor-Proton-Kopplungen praktisch nicht verändert haben (s. Tabelle 1). Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält für den Phosphor in 2-Stellung ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis

1:1:1 und der Kopplungskonstanten $J_{PD} = 79 \pm 5$ Hz. Diese Kopplungskonstante läßt sich berechnen nach der Formel

$$\frac{J_{PH}}{J_{PD}} = \frac{\gamma_P \cdot \gamma_H}{\gamma_P \cdot \gamma_D}; \quad J_{PD} = \frac{J_{PH} \cdot \gamma_D}{\gamma_H} = \frac{509 \cdot 0,606}{3,460} = 89 \text{ Hz}$$

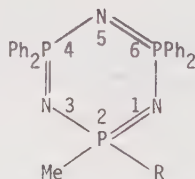
γ : magnetogyrisches Verhältnis

Zwischen berechnetem und gemessenem Wert besteht eine Differenz $\Delta J \approx 5$ Hz. Sie muß einem Isotopeneffekt zugeschrieben werden, wie er auch bei H/D-Austauschversuchen an anderen Phosphorverbindungen gefunden wurde (219).

Die leichte Austauschbarkeit des Protons zeigt dessen aciden Charakter an.

Tabelle 1

NMR-Daten der Cyclotri(phosphazen)e I und II



$^1\text{H-NMR}$:

		P-CH ₃			P-H					C ₆ H ₅
R	δ	Multiplizität	J_{PCH}	J_{PNPCH}	δ	Multiplizität	J_{PH}	J_{PNPH}	J_{HPCH}	δ
H (I) 1)a)	1,57	2·2·3	15,1	2,0	7,65	2·3·4	509	3,9	2,8	6,40-8,40
D (II) a)	1,62	2·3	15,4	2,0						6,63-...

Fortsetzung Tabelle 1

^{31}P -NMR:

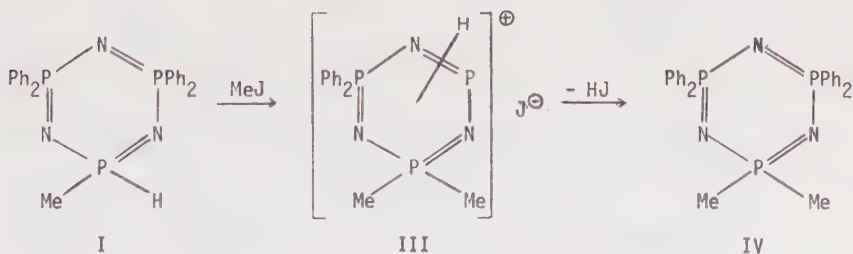
R	P (2) δ	P (4, 6) δ	
H (I) 1)a)	-6,9	-12,9	$J_{\text{PH}} = 509 \text{ Hz}$
D (II) b)	-6,7	-12,9	$J_{\text{PD}} = 79 \pm 5 \text{ Hz}$

1) Lit. 144

a) in Methylenchlorid

b) in Nitrobenzol

2.6.2 Umsetzung mit Methyljodid



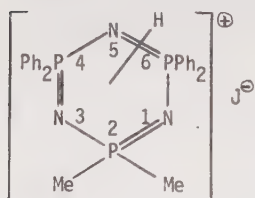
^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindung III sind schon beschrieben (147, 148) (s. Tabelle 2).

Für Verbindung IV zeigt das ^1H -NMR-Spektrum das Signal der beiden äquivalenten Methylgruppen am Phosphor bei 1,53, das wieder zu einem Doppeltriplett aufgespalten ist (147).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Phosphors in 2-Stellung bei -26,4 ppm, das des 4- und 6-ständigen Phosphors bei -12,3 ppm (147).

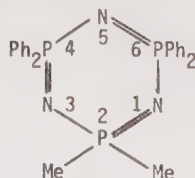
Tabelle 2

NMR-Daten der Cyclotri(phosphazen)e III und IV



III

^1H -NMR



IV

^{31}P -NMR

Verb.	$\text{P}-\text{CH}_3$				C_6H_4	P (2)	P (4, 6)
	δ	Multiplizität	J_{PCH}	J_{PNPCH}	δ	δ	δ
III 1) a)	2,02	2·3	14,3	0,75	6,50-8,60	-39,4	-17,5
IV 2) a)	1,53	2·3	14,3	1,4	6,30-8,35	-26,4	-12,3

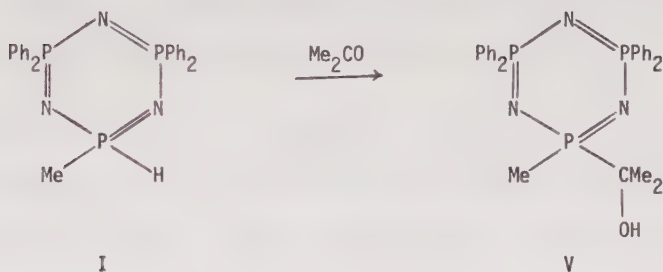
1) (145)

2) (146)

a) in Methylenchlorid

2.6.3 Umsetzung mit Carbonylverbindungen

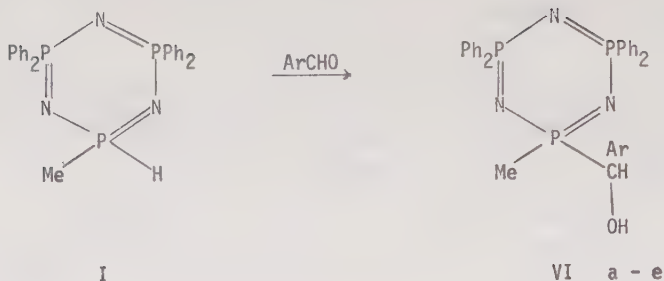
2.6.3.1 mit Aceton



Nach 60 Stunden Rückfluß bei Gegenwart eines großen Überschusses wasserfreien Acetons (Versuch 2) war die Reaktion vollständig. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt wieder das typische Doppeltriplett der P-Methylgruppe bei 1,54 (s. Tabelle 3). Zu höherem Feld liegt das Signal der beiden am Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen, das durch Kopplung mit dem 2-ständigen Phosphor in ein Dublett mit der Kopplungskonstanten $J_{\text{PCCH}} = 14,6 \text{ Hz}$ aufgespalten ist.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist zwei Signale mit den Verschiebungen $\delta_1 = -12,7 \text{ ppm}$ und $\delta_2 = -35,4 \text{ ppm}$ im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. δ_1 ist dem Phosphor in 4- und 6-Stellung, δ_2 dem 2-ständigen Phosphor zuzuordnen.

2.6.3.2 mit aromatischen Aldehyden



- VI a) $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$
 b) $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$
 c) $\text{Ar} = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$
 d) $\text{Ar} = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$
 e) $\text{Ar} = o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

Bei Raumtemperatur waren die Reaktionen nach ca. 36 Stunden beendet (Versuch 3 - 7).

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen wieder jeweils das Doppeltriplett der P-Methylgruppe (s. Tabelle 3). Bei tieferem Feld erscheint in allen Fällen das zum Dublett aufgesplante Signal des zum Methylphosphor α -ständigen einzelnen Protons. Die Verschiebung variiert für VI a bis VI d nicht sehr (4,61 bis 4,82). Bei VI e ist dieses Signal verhältnismäßig stark zu tiefem Feld hin verschoben (6,03), was offensichtlich auf den Einfluß der im Aromaten o-ständigen, stark elektronegativen NO_2 -Gruppe zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstante J_{POCH} hat den Wert 6,6 (VI c) bis 7,7 Hz. (VI d).

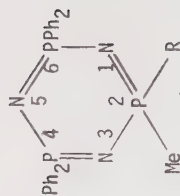
Die Dublett Komponenten des Signals sind in allen Fällen stark verbreitert. Dies wird auf eine nicht aufgelöste Kopplung J_{PNPCH} zurückgeführt. Die Größe dieser Kopplung wurde aus der Linienbreite geschätzt, wobei als nicht auflösbare Linienbreite die Halbwertsbreite einer Linie des Signals der phosphorständigen Methyl-Protonen zugrunde gelegt wurde. Der Größenwert der Kopplung liegt zwischen 0,7 und 1,0 Hz.

Verbindung VI b zeigt im ^1H -NMR-Spektrum außerdem noch ein Dublett bei 2,20. Es ist den am Aromaten p-ständigen Methylprotonen zuzuordnen. Die Kopplung mit dem 2-ständigen Phosphor reicht hier über sieben Bindungen. Ihr Wert $^7J_{\text{PH}} = 2,0$ Hz. liegt in der für Bindungsverhältnisse dieser Art erwarteten Größenordnung (149, 150).

In den ^{31}P -NMR-Spektren sind in der Reihe VI a - e die Verschiebungen des 2-ständigen Phosphors und des Phosphors in 4- und 6-Stellung praktisch gleich (s. Tabelle 3). Der Einfluß der Substituenten am aromatischen Ring ist offenbar hier gering.

Es zeigt sich also auch hier, daß alle Carbonylverbindungen am Phosphor reagierten, erkennbar wiederum an der erhalten gebliebenen Ringsymmetrie und der Downfield-Verschiebung des Methylphosphors im Vergleich zur Ausgangsverbindung I (s. Tabelle 1). Im Gegensatz hierzu reagieren Aminophosphine mit Carbonylverbindungen am Stickstoff (vgl. Abschnitt 2.5).

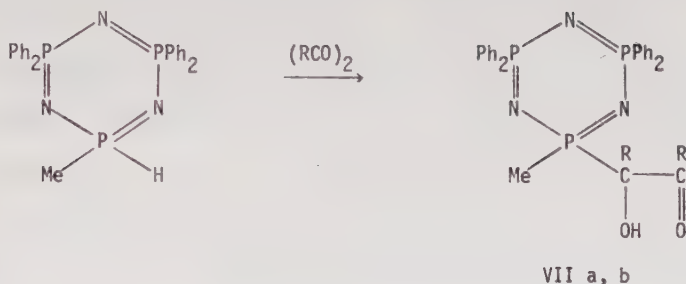
NMR-Daten der Cyclotri(phosphazene) V - VIII



¹ H-NMR										³¹ P-NMR						
	P-CH ₃				C-OH	C-CH ₃			C-H				C ₆ H ₅ (4)	P(2)	P(4,6)	
	δ	Multi- plizi- tät	J _{PCH}	J _{PNPCH}		δ	Multi- plizi- tät	J _{PCCH}	J _{PNPCCH}	δ	Multi- plizi- tät	J _{PCH}				J _{PNPCH}
R					δ					δ			δ	δ		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C-CH}_3 \\ \\ \text{OH (V)} \end{array}$	1,54	2·3	13,5	1,4	2,88	1,19	2	14,6	0,5 ^a				6,65-8,60	-35,4	-12,7	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C-H} \\ \\ \text{OH (VIa)} \end{array}$	1,48	2·3	14,2	1,5	4,80					4,74	2	0,8 ^a	6,97-8,14	-30,8	-14,3	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3 \\ \\ \text{C-H} \\ \\ \text{OH (VIb)} \end{array}$																
	1,41	2·3	14,0	1,6	3,67	2,20	2	⁷ J _{PH} =2,0		4,61	2	1,0 ^a	6,70-8,07	-30,2	-14,0	

¹ H-NMR										³¹ P-NMR						
R	P-CH ₃			C-OH	C-CH ₃			C-H			C ₆ H ₅ (4)	P(2)	P(4,6)			
	δ	Multi- plizi- tät	J _{PCH}		J _{PNPCH}	δ	Multi- plizi- tät	J _{PCCH}	J _{PNPCCH}	Multi- plizi- tät				J _{PCH}	J _{PNPCH}	
C ₆ H ₄ -p-Cl C-H OH (VIc)	1,54	2·3	14,1	1,5						4,69	2	6,6	1,0 ^a	6,65-8,09	-30,1	-13,9
C ₆ H ₄ -p-NO ₂ C-H OH (VI#)	1,63	2·3	14,1	1,6	4,98					4,82	2	7,7	1,0 ^a	7,00-8,08	-30,1	-13,8
C ₆ H ₄ -o-NO ₂ C-H OH (VIe)	1,73	2·3	14,5	1,5	4,38					6,03	2	7,6	0,7 ^a	6,79-8,13	-30,0	-13,7
CO-CH ₃ C-CH ₃ OH (VIIa)	1,54	2·3	14,5	1,4	4,06 J _{POCH} =4,7	2 1,40 2,04	15,7 0,4 ^a							6,60-8,30	-31,0	-13,3

2.6.3.3 mit α,β -Diketonen



VII a R = CH₃

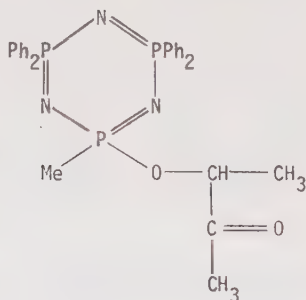
b R = C₆H₅

Bei Raumtemperatur war die Umsetzung nach 6(R = C₆H₅; Versuch 9) bzw. 12 Stunden (R = CH₃; Versuch 8) vollständig.

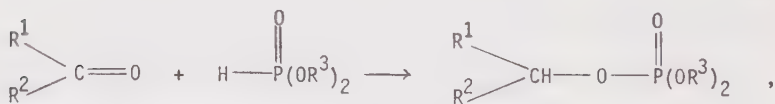
Im ¹H-NMR-Spektrum ist für VII a und b jeweils wieder das Doppeltriplett der phosphorständigen Methyl-Protonen zu sehen, wobei das Signal der Verbindung VII b zu tieferem Feld hin verschoben ist (1,73) als das der Verbindung VII a (1,54)(s.Tabelle 3). Das Spektrum der Verbindung VII a zeigt außerdem noch ein schwach verbreitertes Dublett bei 1,40 und ein Singulett bei 2,04. Das Dublett ist den Protonen der zum Methylphosphor- α -ständigen Methylgruppe zuzuordnen. Die Kopplungskonstante hat die Größe $J_{\text{PCCH}} = 15,7$ Hz. Aus der schwachen Verbreiterung der beiden Linien wurde die Kopplung $J_{\text{PNPCCH}} = 0,4$ Hz geschätzt. Das Singulett bei 2,04 ist der zur Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppe zuzuordnen. Das OH-Signal von VII a erscheint als schwach verbreitertes

Dublett mit der Kopplungskonstanten $J_{\text{PCOH}} = 4,7 \text{ Hz}$. Dies ist in der gesamten hier aufgeführten Versuchsreihe die einzig sichtbare Kopplung des Methylphosphors mit dem zu ihm α -ständigen OH-Proton; jedoch lassen die stark verbreiterten OH-Signale aller anderen hier behandelten Carbonyl-Addukte V, VI a bis e, VII b (Halbwertsbreite ca. 10 Hz) eine Kopplung entsprechender Größe vermuten.

Die Vermutung, daß bei der Umsetzung keine P-C-Verknüpfung (s.o.), sondern P-O-Verknüpfung eingetreten sein könnte,



wie dies Timmler und Kurz (141) bei der analogen Umsetzung von Dialkylphosphiten mit Carbonylverbindungen bei Gegenwart starker Basen fanden:



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

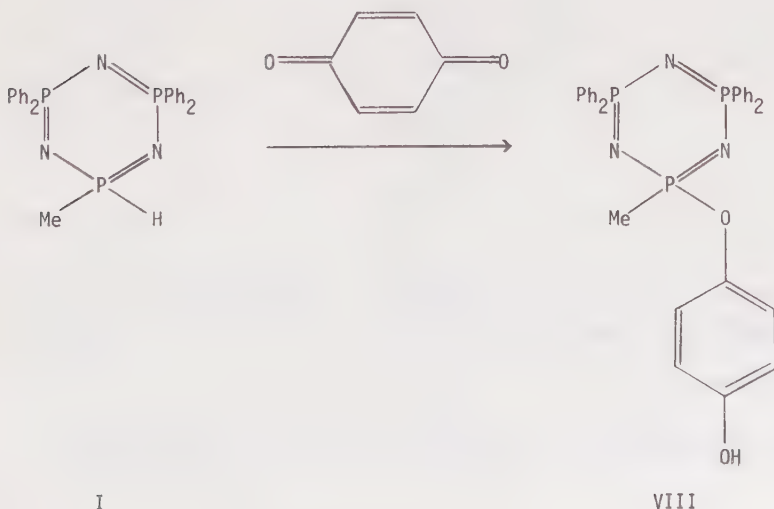
$\text{R}^3 = \text{Alkyl}$

und es sich somit nicht um eine POH-Kopplung sondern um eine PCH-Kopplung handeln könnte, wird durch das Fehlen einer Kopplung J_{HCCH} widerlegt. Darüberhinaus zeigt das IR-Spektrum eine OH-Bande bei 3305 cm^{-1} .

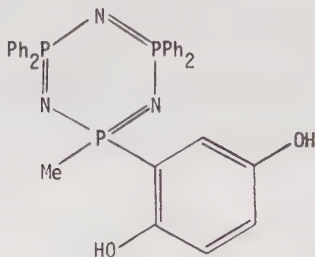
Das ^{31}P -NMR-Spektrum von VII a zeigt wieder zwei Signale, nämlich das des Phosphors in 2-Stellung ($-31,2 \text{ ppm}$) und das des Phosphors in 4- und 6-Stellung ($-12,6 \text{ ppm}$). Die entsprechenden ^{31}P -Verschiebungen von VII b liegen dagegen zu etwas tieferem Feld ($-33,3 \text{ ppm}$; $-14,2 \text{ ppm}$). Offenbar macht sich hier schon die elektronenziehende Wirkung der beiden Phenylgruppen in α - bzw. β -Stellung zum 2-ständigen Phosphor bemerkbar.

Hier reagierten die Carbonylgruppen am Phosphor, wie dies bereits mit Aminophosphinen bekannt ist (vgl. Abschnitt 2.5).

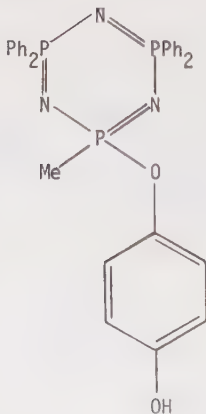
2.6.3.4 mit p-Benzochinon:



Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wieder für die Methylgruppe am Phosphor ein Doppeltriplett (s. Tabelle 3). Die 1,6-Addition von I beweist die Struktur der Signale der Ringprotonen des substituierten Hydrochinons: Im Falle der 1,4-Addition ist für das in 2-Stellung substituierte Hydrochinon



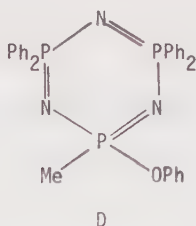
ein NMR-Spektrum des Typs ABCX (X: Methylphosphor), im Falle der 1,6-Addition



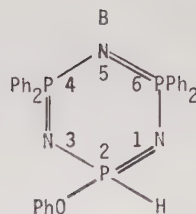
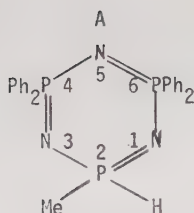
für das an einem Sauerstoff verknüpfte Hydrochinon der Spektraltyp

AA'BB'X zu erwarten, wobei der AB-Teil bei genügend großer Verschiedenheit des Cyclophosphazenen-Ringes vom Hydroxy-Wasserstoff als ein sich symmetrisch in zwei Äste aufteilendes Signalbild im Intensitätsverhältnis 1:1 sichtbar sein sollte. Letzteres ist deutlich zu erkennen: Der schlecht aufgelöste AB-Teil bei 6,87 bis 6,12 besteht aus zwei zueinander symmetrischen Teilen bei 6,72 und 6,24 mit dem Intensitätsverhältnis 1:1. Ferner spricht für das am Sauerstoff substituierte Hydrochinon, daß die Signale seiner Ringprotonen die relative Gesamtintensität 4 (und nicht 3, wie für das Produkt der 1,4-Addition zu erwarten) besitzen.

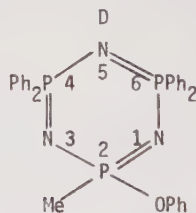
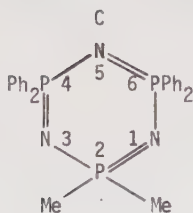
Im ^{31}P -NMR-Spektrum hat der Phosphor in 2-Stellung die Verschiebung -23,5 ppm, der 4- und 6-ständige Phosphor die Verschiebung -14,6 ppm. Macht man den Versuch, die Verschiebung des 2-ständigen Phosphors des (unbekannten) 2-Methyl-2-phenoxy-1,3,5-tri(phosphazenen)s D



aus dem Verschiebungsgang der bekannten Verbindungen A und B unter der Annahme additiver und konstanter Substituenteninkremente abzuschätzen, so erhält man den Wert $\delta = -25,3$ ppm, der sehr nahe an den entsprechenden Wert von Verbindung VIII herankommt:



$$^{31}\text{P}(2) \quad -6,1 \quad \longrightarrow \quad +1,1 \quad \longrightarrow \quad -5,8$$

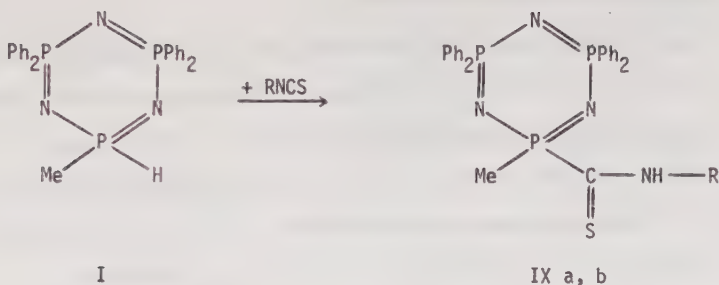


$$^{31}\text{P}(2) \quad -26,4 \quad \longrightarrow \quad +1,1 \quad \longrightarrow \quad -25,3$$

Dies kann als weitere Bestätigung dafür angesehen werden, daß P-O-Verknüpfung in Verbindung VIII eingetreten ist.

Auch hier tritt also Substitution am Phosphor ein, wie bei den Amino-phosphinen (vgl. Abschnitt 2.5).

2.6.4 Umsetzung mit Isothiocyanaten



IX a R = Me

b R = Ph

Die Umsetzung wurde mit einem großen Überschuß des Isothiocyanats durchgeführt. Nach 6 (R = Ph; Versuch 12) bzw. 12 (R = Me; Versuch 11) Stunden Rückfluß war die Reaktion beendet.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung IX a zeigt das Signal der P-Methylgruppe bei etwas tieferem Feld als das Signal der Ausgangsverbindung (Doppeltriplett, s. Tabelle 4). Bei 2,36 erscheint das Signal der N-Methylgruppe; es ist zu einem Doppeldublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante $J_{\text{HNCH}} = 5,3 \text{ Hz}$ liegt in der erwarteten Größenordnung. Im Vergleich dazu beträgt die nach (152) nachgemessene Kopplungskonstante in Methylammoniumchlorid $J_{\text{HNCH}} = 6,2 \text{ Hz}$.

Das NH-Signal bei 8,95 ist sehr stark verbreitert und zeigt keinerlei Struktur.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Signal des Phosphors in 2-Stellung bei

tieferem Feld (-18,3 ppm) als das des Phosphors in 4- und 6-Stellung (-14,1 ppm).

^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung IX b sind im wesentlichen denen von IX a sehr ähnlich, nur sind hier alle Signale aufgrund des stärker elektronenziehenden Phenylrestes am Thioamid-Stickstoff etwas zu tieferem Feld verschoben (s. Tabelle 4). Im ^1H -NMR-Spektrum besteht das NH-Signal aus einem stark verbreiterten Dublett mit der Kopplungskonstanten 9,9 Hz. Diese wird der Kopplung J_{PCNH} zugeordnet.

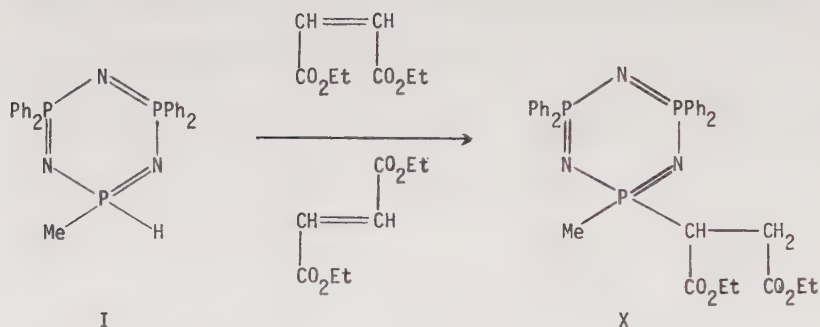
Aufgrund der durch die Isochronie der beiden Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung angezeigten Ringsymmetrie und der deutlichen Downfield-Verschiebung des Phosphors in 2-Stellung ergibt sich eindeutig Substitution am 2-ständigen Phosphor. Der elektrophile Angriff des Thio-kohlenstoffs erfolgte also, wie bei den Aminophosphinen, am Phosphor (vgl. Abschnitt 2.5).

2.6.5 Umsetzungsversuche mit Schwefelkohlenstoff und Diäthylcyanamid

Schwefelkohlenstoff und Diäthylcyanamid zeigten während 24 Stunden Rückfluß in Methylenchlorid mit Verbindung I keine Reaktion (Versuche 13, 14).

2.6.6 Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen

2.6.6.1 mit Maleinsäurediäthylester und Fumarsäurediäthylester

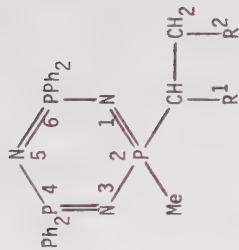


Bei Raumtemperatur war die Umsetzung mit dem Fumarsäureester nach zwei-
einhalb Tagen (Versuch 15), mit dem Maleinsäureester nach drei Tagen
vollständig (Versuch 16).

Das ^1H -NMR-Spektrum von X zeigt neben dem Doppeltriplett der P-Methyl-
gruppe bei 1,68 zwei überlagerte Triplets bei 1,05 und 1,17, die den
Methylgruppen der beiden verschiedenen Äthylestergruppen zuzuordnen sind.
Die zugehörigen Quartetts der Methylenprotonen erscheinen bei 3,93 und
4,09 (s. Tabelle 5). Außerdem sind noch das Signal des Methinprotons
und die Signale der wegen des chiralen Methin-Kohlenstoffs nicht isochro-
nen Methylenprotonen bei 2,63 zu sehen. Ein Ablesen der Kopplungsgrößen
ist bei diesem ABCX-Spektrum (X = 2-ständiger Phosphor) nicht möglich.
Kopplungswerte würden sich erst durch umfangreiche Rechnungen ergeben.

Tabelle 5

NMR-Daten der Cyclotri(phosphazene) X, XI



$^1\text{H-NMR}$

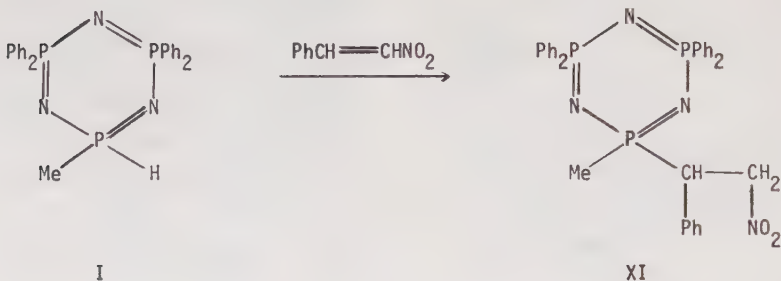
$^{31}\text{P-NMR}$

R^1	R^2	P-CH_3				C-CH_3		C-CH_2		$-\text{CH-CH}_2$	C_6H_5	$\text{P}(2)$	$\text{P}(4,6)$
		δ	Multi- plizi- tät	J_{PCH}	J_{PNPCH}	δ	Multi- plizi- tät	J_{HCCH}	δ	Multi- plizi- tät	δ	δ	δ
CO_2Et	CO_2Et	1,68	2-3	14,9	1,5	1,17	3	7,2	4,09	4	3,21	-26,9	-13,8
(X) a)	(X) a)					1,05	3	7,2	3,93	4	2,63		
C_6H_5	NO_2	1,40	2-3	14,2	1,4						4,38- 4,90	-38,1	-13,8
	(XI) a)										7,15 -8,10		

a) in Methylchlorid

Die ^{31}P -Verschiebung liegt für den Phosphor in 2-Stellung bei -26,9 ppm und für den Phosphor in 4- und 6-Stellung bei -13,8 ppm.

2.6.6.2 mit ω -Nitrostyrol



Die Reaktion war bei Gegenwart eines vierfachen Überschusses an ω -Nitrostyrol^{*)} bei Raumtemperatur nach vier Tagen beendet.

Das ^1H -NMR-Spektrum enthält auch hier wieder das Doppeltriplett der P-Methylgruppe bei 1,40 (s. Tabelle 5). Von 4,90 bis 4,38 erstreckt sich ein linienreiches komplexes Signalbild, das aufgrund seiner relativen Gesamtintensität den Protonen der Methin- und der Methylengruppe zuzuordnen ist. Es ist also wieder der ABC-Teil des Spektraltyps ABCX (s.o.). Auch hier muß auf genaue Verschiebungs- und Kopplungswerte verzichtet werden.

Obwohl als elektrophiles Zentrum hier der zum Phenylring benachbarte

^{*)} trans (220)

Kohlenstoff anzusehen ist,



kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die Addition des 2-ständigen Phosphors des Cyclotri(phosphazens) an dem zum Phenylring oder dem zur Nitrogruppe benachbarten Kohlenstoff des ω -Nitrostyrols stattgefunden hat.

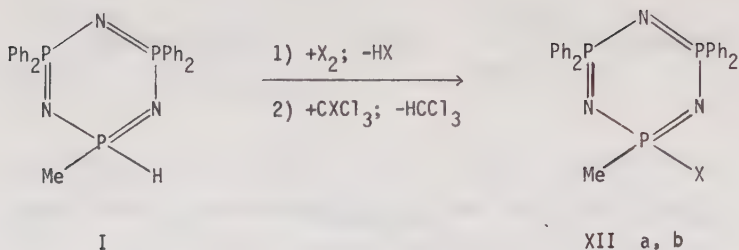
Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt sich das Signal des Phosphors in 2-Stellung bei -38,1 ppm, das des 4- und 6-ständigen Phosphors bei -13,8 ppm.

Die elektronenarmen Olefine reagierten wie bei den Aminophosphazenen, am Phosphor (vgl. Abschnitt 2.5).

2.6.6.3 Umsetzungsversuche mit Acrylnitril, Crotonnitril und Zimtsäuremethylester

Acrylnitril, Crotonnitril und Zimtsäureester zeigten mit Verbindung I innerhalb von sieben Tagen bei Raumtemperatur keine Reaktion (Versuch 18 - 20). Die Aktivität dieser Olefine reicht offensichtlich hierfür nicht mehr aus.

2.6.7 Umsetzungen mit Halogenen



XII a X = Cl

b X = Br

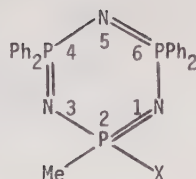
In den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren macht sich der Einfluß der stark elektro-negativen Halogensubstituenten am Methylphosphor sowohl in der Ver-schiebung des Doppeltripletts der Methylprotonen als auch in den Ver-schiebungen der Phosphorkerne bemerkbar (148)(s. Tabelle 6).

2.6.8 Oxidation und Schwefelung

Auch die Chalkogenierung erfolgte, wie zu erwarten, am Methylphosphor der Verbindung I; eine eingehende Diskussion der Versuche soll je-doch in Abschnitt 3.6 und 3.7 gegeben werden.

Tabelle 6

NMR-Daten der Cyclotri(phosphazen)e XII a, b



$^1\text{H-NMR}$

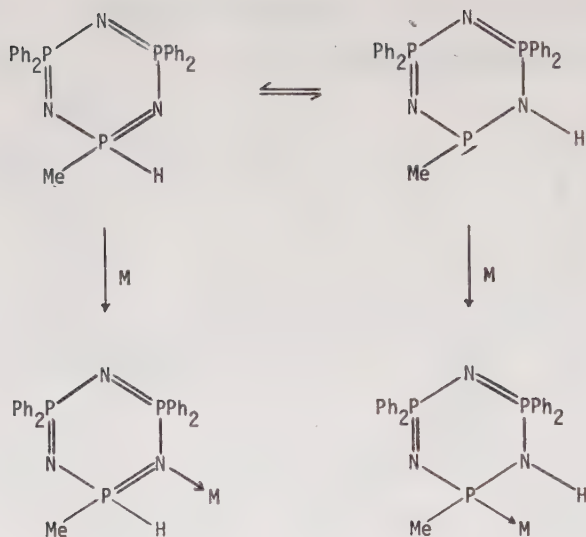
$^{31}\text{P-NMR}$

X	P-CH ₃				C ₆ H ₅	P(2)	P(4,6)
	δ	Multi- plizi- tät	J _{PCH}	J _{PNPCH}	δ	δ	δ
Cl (XII a) a)	1,97	2·3	17,4	2,0	6,95 - 8,00	-38,4	-15,3
Br (XII b) a)	2,21	2·3	17,4	2,1	7,20 - 8,20	-38,3	-14,9

a) in Methylenchlorid

2.6.9 Umsetzungen mit Metallhalogeniden

Stellt man dem Cyclotri(phosphazen) I einen Akzeptor M zur Verfügung, mit dem es als Ligand eine Komplexverbindung bilden kann, bieten sich zwei verschiedene Donor-Zentren an:



Es könnte sich, wie andere Cyclophosphazene auch, über einen Stickstoff oder mehrere Stickstoffatome (153 - 155) daran anlagern oder als die im Gleichgewicht befindliche Dien-Form, die Phosphincharakter haben muß, über den Phosphor koordinieren.

Verbindung I wurde daher mit Palladiumdichlorid bzw. mit Platindichlorid umgesetzt (Versuche mit Nickeldichlorid führten nicht zu einer definierten Verbindung).

2.6.9.1 Umsetzung mit Palladiumdichlorid

Zwei präparative Wege wurden beschritten und führten gleichermaßen

zum Erfolg:



XIII a

Gemäß der ersten Methode wurde Verbindung I in absolutem Äthanol gelöst und das unlösliche Palladiumdichlorid darin aufgeschlämmt. Nach zehntägigem Rühren war die Reaktion vollständig (Versuch 21). Die zweite Methode bestand darin, daß man zunächst den Komplex $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ darstellte (Rückflußkochen von PdCl_2 in trockenem Acetonitril) und dann weiter mit Verbindung I umsetzte (Versuch 22). Es zeigt sich bei dieser Methode, daß das Cyclophosphazen I genügend große Donoreigenschaften besitzt, um den Liganden CH_3CN am Palladium zu verdrängen.

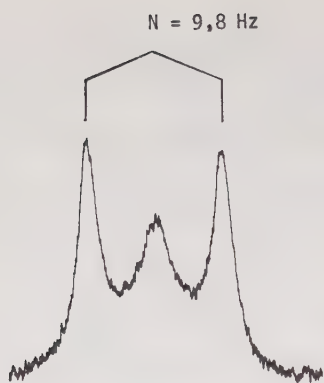
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 1,77 (s. Tabelle 7) das P-Methyl-Signal (s. Abbildung 1). Das Signal des PH-Protons, erkennbar an der großen PH-Kopplung, ist verschwunden, ebenso die Kopplung J_{HPCH} . Das beweist, daß das Cyclophosphazen I nicht mit dem Stickstoff koordiniert hat, sondern mit dem Methylphosphor. Das Metall hat also das Proton vom Phosphor auf den Stickstoff abgedrängt.

Dies zeigt sich auch im ^{31}P -NMR-Spektrum (s. Tabelle 7). Hier sind im Intensitätsverhältnis 1:1:1 drei Signale bei -69,8, -17,9 und -13,3 ppm zu erkennen. Das Signal bei -69,8 ppm ist dem Phosphor in 2-Stellung zuzuordnen, die anderen beiden dem Phosphor in 4- bzw. 6-Stellung. Durch

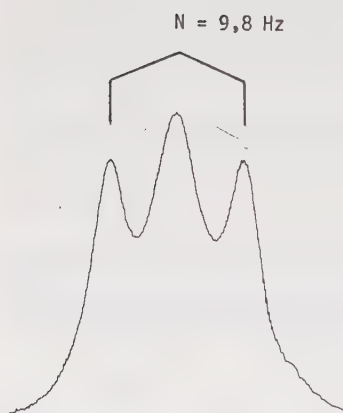
die Verdrängung des Protons vom 2-ständigen Phosphor auf den benachbarten Stickstoff wird die Äquivalenz des 4- und 6-ständigen Phosphors im Ring aufgehoben; beide haben nunmehr unterschiedliche Verschiebungswerte. Das Signal zu tieferem Feld wird dem Phosphor in 2-Stellung zugeordnet, da dieser infolge der elektronischen Belastung durch das Proton einen Abschirmungsverlust erleidet. In Übereinstimmung damit wurde gefunden, daß bei Methylierungen von Cyclophosphazenen der dem methylierten Stickstoff benachbarte Phosphor einen Abschirmungsverlust erleidet (156, 148).

Das NH-Proton ist ziemlich acid. Löst man nämlich den Komplex in Pyridin, so gelingt es, das Proton zumindest soweit zu lockern, daß es rasch unter den basischen Zentren ausgetauscht wird. Im Zeitmittel werden dann die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung äquivalent, so daß ihre Signale in etwa der Mitte ihrer Verschiebungsdifferenz zu einem zusammenfallen (bei -14,8 ppm), während das Signal des 2-ständigen Phosphors sich in seiner Lage praktisch nicht verändert (-68,4 ppm). Dies beweist auch die Richtigkeit der Zuordnung von Methyl- bzw. Phenylphosphor-Signalen.

Da die Liganden planar um das Palladium angeordnet sein müssen, bleibt noch zu klären, ob die Cyclophosphazen-Ringe bzw. die Chloratome sich in cis- oder trans-Stellung befinden:



XIII a ($X = \text{Cl}$)



XIII b ($X = \text{Br}$)

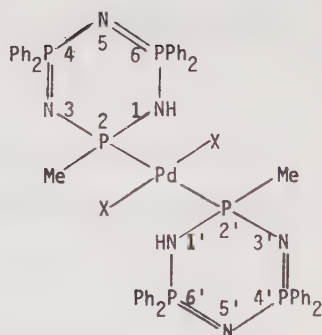


Abb. 1 ^1H -NMR-Signale der Methylprotonen in XIII a und XIII b

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Signal der Methylprotonen eine Art "Triplet" mit stark verbreitertem Mittelteil (s. Abb. 1). Es handelt sich hierbei um den X-Teil des Spinsystems $[\text{AB}_2\text{X}_3]_2$ (A: Phosphor in 2- bzw. 2'-Stellung; B: Phosphor in 4,6- bzw. 4',6'-Stellung; X: Protonen der Methylgruppe am 2- bzw. 2'-ständigen Phosphor) mit dem N-Dublett-Abstand $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'| = 9,8 \text{ Hz}$. Die Kopplungen J_{BB} und J_{BX} dürften vernachlässigbar klein sein. Für die Diskussion des X-Teils kann daher der B-Teil, der sich noch durch eine nicht aufgelöste Kopplung $J_{\text{BX}} = J_{\text{PNPCH}} \approx 0,8 \text{ Hz}$ im X-Teil bemerkbar macht, der Einfachheit halber außer Betracht bleiben. Das Spinsystem vereinfacht sich dann zu $[\text{AX}_3]_2$.

Für ein solches System hat R. K. Harris (161) ein Diagramm aufgestellt, das die Änderung des X-Spektrums mit zunehmender Größe von J_{AA} , (im Diagramm als J_{A} bezeichnet, s. Abb. 2) zeigt. Man erkennt, daß das NMR-Spektrum der Methylgruppe der Verbindung XIII a dem Fall d in diesem Diagramm am nächsten kommt, mit $\frac{L}{J_{\text{A}}} = 0,1$, wobei $L = |J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}}'|$ bzw. $|J_{\text{PCH}} - J_{\text{PPdPCH}}|$. Jedoch sind hier die inneren Linien nicht mehr einzeln zu erkennen, da sie durch die nicht mehr aufgelöste Kopplung J_{PNPCH} (s.o.) stark verbreitert sind. Es entfällt daher die Möglichkeit, L und J_{AA} zu berechnen. Wenn $|J_{\text{AX}}'| = |J_{\text{PPdPCH}}|$ den üblichen Wert ($\sim 1 \text{ Hz}$) hat (162), muß L (da $N = 9,8 \text{ Hz}$) bei gleichem Vorzeichen von J_{AX} und $J_{\text{AX}}' \sim 8 \text{ Hz}$, bei entgegengesetztem Vorzeichen $\sim 12 \text{ Hz}$ betragen. Bei Annahme von $\frac{L}{J_{\text{A}}} = 0,1$ (s.o.) wäre dann $|J_{\text{AA}}| = |J_{\text{PPdP}}| = 80$ bzw. 100 Hz . Diese Größe liegt weit außerhalb des Bereiches der PPdP-Kopplungen in cis-Komplexen $[1 - 25 \text{ Hz}; (158, 162)]$, ist andererseits aber für eine entsprechende Kopplung in trans-Komplexen vergleichsweise ($550 - 720 \text{ Hz}$)

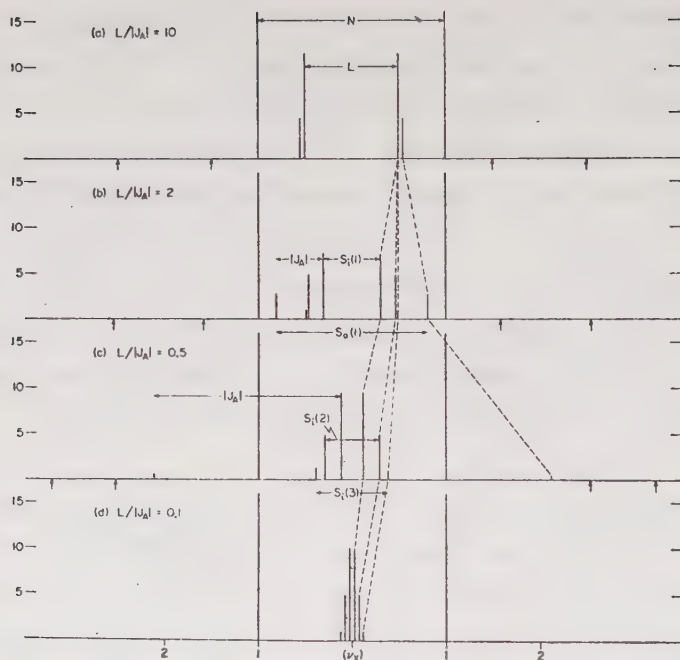


Abb. 2 Änderung des X-Spektrums eines $[AX_3]_2$ -Spinsystems bei zunehmender Größe von J_A (a-d). Es wurde $N = \text{const.} = 2 L$ angenommen, woraus das gleiche Vorzeichen von J_{AX} und $J_{AX'}$ folgt. Die Pfeile markieren die Lagen der Linien, deren Intensität $< 0,06$ ist.

zu klein (158, 162). Da jedoch das Signalbild des ^1H -NMR-Spektrums der Methylprotonen (s. Abb. 1) typisch für trans-Komplexe ist (159, 162, 165, 166), muß das Verhältnis $\frac{L}{J_A} < 0,1$ sein.

Die Diskrepanz der beiden Befunde (IR- und NMR-Spektren) kann dadurch erklärt werden, daß der Komplex XIII a als Festsubstanz (KBr-Preßling; IR) cis-Struktur hat, jedoch in Lösung (NMR) trans-Ständigkeit der Liganden aufweist. Die leichte cis/trans-Isomerisierung der Palladium-dihalogenid-Phosphin-Komplexe ist bekannt (163).

Der durch Halogenaustausch (s.o.) entstandene Dibrompalladiumkomplex XIII b besitzt in Lösung ebenfalls, wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Methylprotonen zu schließen (s. Abb. 1), trans-Struktur. Der Mittelteil des Signalbildes ist hier schmaler und ragt nun über die N-Dublettlinien hinaus, was auf eine Vergrößerung der Kopplung $|J_{\text{AA}}| = |J_{\text{PPdP}}|$ hinweist.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen sind praktisch unverändert (s. Tabelle 7).

2.6.9.2 Umsetzung mit Platindichlorid

Auch hier wurden zwei verschiedene präparative Wege eingeschlagen,

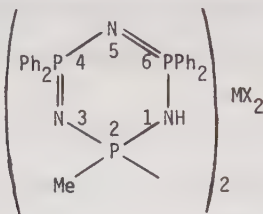


XIV a

Versuch 24, 25. Bei der zweiten Methode zeigt sich, daß das Cyclophosphazen I genügend große Donoreigenschaften besitzt, um den Liganden PhCN am Palladium zu verdrängen (vgl. Abschnitt 2.6.9.1).

Tabelle 7

NMR-Daten der Di[Cyclotri(phosphazen)ato]-Komplexe XIII a, b und XVI a, b

 $^1\text{H-NMR}$ $^{31}\text{P-NMR}$

M X	Lösungs- mittel	P-CH ₃				-C ₆ H ₅	P(2)	P(4)	P(6)	J _{ppt}
		δ	N	L	J _{PNPCH}	J _{PtPCH}	δ	δ	δ	
Pd Cl (XIIIa)	CH ₂ Cl ₂	1,77	9,8		0,8 ^{a)}		7,00- 8,07	-69,8	-13,3	-17,9
	C ₅ H ₅ N							-68,4	-14,8	
Pd Br (XIIIb)	CDCl ₃	1,76	9,8		1,0 ^{a)}		7,00- 8,00	-70,5	-15,4	-18,4
Pt Cl (XIVa)	CH ₂ Cl ₂	1,88	11,2		0,9 ^{a)}	22,8	7,07- 8,00	-36,3	-13,5	-16,8
	C ₅ H ₅ N							bzw. -33,9	-15,1 ^{b)}	4.590±20
Pt Br (XIVa)	PhNO ₂	2,15	6,4		1,0 ^{a)}		7,12- 8,20	-37,5	-15,1	4.590±20
			14,6		J _{PCH} = ± 10,5 J _{PtPCH} = ± 4,1					

a) aus der Linienbreite des N-Dubletts geschätzt

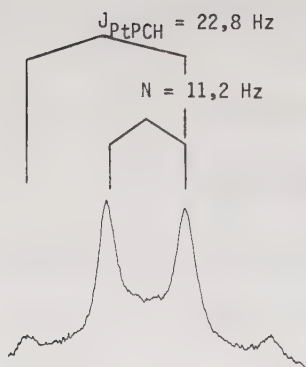
b) s. Text

Auch hier beweist das Verschwinden des PH-Protonen-Signals im ^1H -NMR-Spektrum, daß Koordination am 2-ständigen Phosphor und nicht am Stickstoff erfolgt ist.

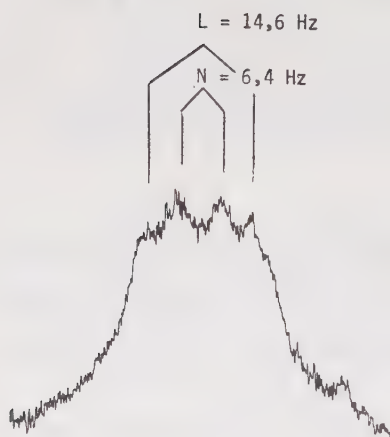
Das verbreiterte Dublett des P-Methyl-Signals bei 1,88 (s. Abb. 3) zeigt noch zu etwa 20 % der Intensität zwei Satelliten, die von der Kopplung $J_{\text{PtPCH}} = 22,8 \text{ Hz}$ herrühren. Die Größe dieser Kopplung liegt an der unteren Grenze des Bereiches der PtPCH-Kopplungen (26 - 44 Hz; 42, 162, 165, 166). Anders als das P-Methyl-Signal des Palladium-Komplexes (Verbindung XIII a) weist dieses Signal keine "Mittellinie" auf, obwohl es sich hier ebenfalls um ein Spektrum des Typs $[\text{A}_3\text{X}]_2$ (vgl. Abschnitt 2.6.9.1) handeln muß. Die Intensität zwischen den beiden N-Dublett-Linien geht auch nicht auf Null zurück. Das N-Dublett hat einen Linienabstand $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'|$ bzw. $|J_{\text{PCH}} + J_{\text{PPtPCH}}| = 11,2 \text{ Hz}$. Die Kopplung $J_{\text{PNPCH}} \approx 0,9 \text{ Hz}$ wurde aus der Linienbreite der N-Dublett-Komponenten entnommen.

Hier scheint Fall a (bei kleiner Differenz von N und L und damit kleinem Wert $|J_{\text{AX}}'|$ bzw. $|J_{\text{PP PCH}}|$) oder Fall b des Diagramms in Abb. 2 vorzuliegen. Das bedeutet, daß $|J_{\text{AA}}'|$ bzw. $|J_{\text{PPtPCH}}|$ in diesem Komplex sehr viel kleiner sein muß als in den Verbindungen XIII a und XIII b. Werte zwischen 1 und ca. 25 Hz (158,162) werden an cis-Komplexen beobachtet.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) bestätigt das Vorliegen der cis-Struktur. Es zeigt zwei Banden bei 260 cm^{-1} und 288 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 2.6.9.1).



XIV a (X = Cl)



XIV b (X = Br)

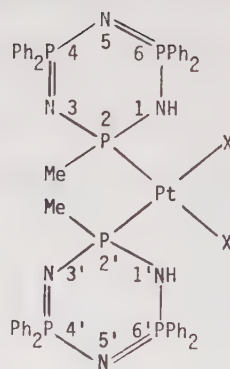


Abb. 3 ^1H -NMR-Signale der Methylprotonen in XIV a und XIV b

Das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt die schon festgestellte Koordination des Phosphors in 2-Stellung am Platin. Es weist bei schwacher Konzentration (ca. 0,1 mMol/0,3 ml) drei Signale auf (-36,3; -16,8; -13,5 ppm).

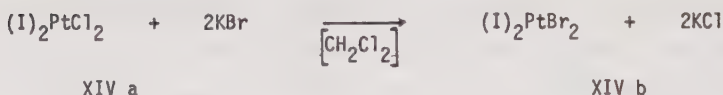
Die beiden Signale bei -16,8 und -13,5 ppm können den beiden Phosphorkernen in 4- bzw. 6-Stellung zugeschrieben werden, die wiederum nicht mehr äquivalent sein können, da das Proton hier ebenfalls durch das Platin vom 2-ständigen Phosphor auf den benachbarten Stickstoff abgedrängt worden ist (vgl. Abschnitt 2.6.9.1). Das Signal zu tieferem Feld wird auch hier dem Phosphor in 6-Stellung zugeordnet.

Das Signal bei -36,3 ppm kann eindeutig dem 2-ständigen Phosphor zugeordnet werden, denn bei stärkerer Konzentration (ca. 0,5 mMol/0,3 ml) treten auch die dazugehörigen 195-Platin-Satelliten zu Tage. Bei dieser Konzentration sind jedoch die - vorher getrennt sichtbaren - Phenylphosphor-Signale zu einer Linie zusammengefallen (bei -15,1 ppm), die noch eine leichte Schulter aufweist. Es scheint, daß hier infolge der hohen Konzentration intermolekularer Austausch des NH-Protons stattfindet, der die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung äquivalent werden läßt. Den gleichen Effekt (das Entstehen nur einer Linie) erreicht man auch, wenn man den Komplex in Pyridin löst (vgl. Abschnitt 2.6.9.1).

Die Platin-Phosphor-Kopplung beträgt $J_{^{195}\text{PtP}} = 4.590 \pm 20 \text{ Hz}$. Für diese Größe gibt es keinen Vergleichswert, da von Aminophosphin-Platinkomplexen bisher keine ^{31}P -NMR-Spektren vermessen worden sind. Sie liegt jedoch erwartungsgemäß zwischen etwa 3.500 Hz für die Phosphin-Komplexe (167) und etwa 6.200 Hz für die Phosphit-Komplexe (168), da die Platin-Phos-

phor-Kopplung mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Phosphor größer wird (169).

Auch bei diesem Komplex läßt sich am Metall das Chlor leicht gegen Brom austauschen (Versuch 26).



Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind sowohl die Verschiebungswerte als auch die Platin-Phosphor-Kopplung praktisch unverändert geblieben. Der Komplex XIV b muß daher ebenfalls cis-Struktur besitzen, da anderenfalls der Übergang in die trans-Struktur einen Abschirmungsverlust für den koordinierten Phosphor (in 2- bzw. 2'-Stellung) sowie eine Abnahme der Platin-Phosphor-Kopplung zur Folge haben müßte (167).

Das Signal der Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine etwas veränderte Struktur (s. Abb. 3). Die Platin-Satelliten sind nicht zu erkennen. Hier kann man aber sowohl $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$ bzw. $|J_{\text{PCH}} + J_{\text{PPtPCH}}| = 6,4 \text{ Hz}$ als auch $L = |J_{\text{AX}} - J_{\text{AX}'}|$ bzw. $|J_{\text{PCH}} - J_{\text{PPtPCH}}| = 14,6 \text{ Hz}$ entnehmen. Da L größer als N ist, müssen die beiden Kopplungen J_{PCH} und J_{PPtPCH} entgegengesetzte Vorzeichen haben. Sie lassen sich errechnen:

$$J_{\text{PCH}} = \pm 10,5 \text{ Hz}; \quad J_{\text{PPtPCH}} = \mp 4,1 \text{ Hz}.$$

Die Kopplung J_{PPtPCH} erscheint ungewöhnlich groß im Vergleich zu bekannten Werten (158, 162).

3 1,3-Verschiebungen in Phosphorverbindungen

Im Abschnitt 2 wurden die 1,2-Verschiebungen



besprochen.

Verlängert man diese tautomere Kette um ein "Glieder" A, so gelangt man zur Triadentautomerie (vgl. Abschnitt 1).



Auch hier ist es möglich, über die Lage eines solchen Gleichgewichtes, das ja vom X, A und Y abhängig sein muß, Aussagen zu machen.

Folgende Kombinationsmöglichkeiten für X, A und Y sollen hier behandelt werden:

X:	S	NZ	NZ	NZ ¹	CZ ₂	(Z: Substituent am Stickstoff
A:	O	O	S	NZ ²	O	bzw. am Kohlenstoff)

3.1 Thiono/Thiol-Tautomerie

(X = S; A = O)

Obwohl nur spärlich in der Literatur behandelt, dürfte für Y = H das Gleichgewicht



in den überwiegenden Fällen auf der rechten Seite liegen, wie IR-spektroskopisch am Vorhandensein der P=S-Bande erkennbar (170). Es ist offenbar lösungsmittelabhängig (171). Für Y=SiMe₃ liegt es ebenfalls auf der rechten Seite (172).

Für Y = Alkyl liegt es jedoch auf der linken Seite. Auf Grund der geringeren Mobilität des Alkylrestes ist es wiederum möglich, mit geeigneten präparativen Maßnahmen die thermodynamisch instabilere Form b darzustellen (vgl. Abschnitt 2.2), die sich in die stabilere Form a umwandeln läßt, wie die Umlagerungen nach Pischtschimuka zeigen (173):



Hier kehren sich also die Verhältnisse um. Offenbar ist ein Carbonium-Ion eine sehr viel weichere Säure als das Proton, so daß es sich bevorzugt am Schwefel als dem weicherem Zentrum anlagert.

3.2 Amid/Imidol-Tautomerie

(X = NZ; A = O)

Für Y = H finden sich in der Literatur über die Lage des Gleichgewichtes



unterschiedliche Aussagen. Es scheint jedoch weit auf der rechten Seite zu liegen.

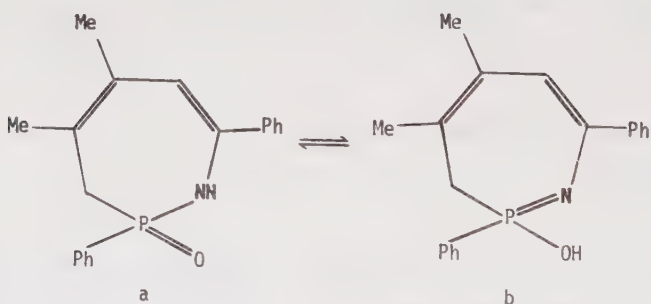
Selbst wenn man versucht, die Basizität am Stickstoff durch einen entsprechend elektronegativen Substituenten Z derart zu senken, daß schließlich die Imidol-Form (b) resultieren sollte, liegt nur die Säureamidform (a) vor, wie für $Z = -\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{smallmatrix}$ (174) und $Z = \text{Tosyl}$ (175) IR-spektroskopisch gefunden.

Andere Autoren glauben auf Grund ihrer IR-Untersuchungen an nichtcyclischen Systemen, daß beide Formen nebeneinander vorliegen (176 - 180), während

Kabatschnik et al. in einer früheren Publikation (181) anhand der Ergebnisse aus den IR-Spektren zunächst das Vorliegen der Imidolform (b) gefunden zu haben glaubten, sich jedoch berichtigten und dann annahmen, daß das Gleichgewicht auf der linken Seite der Säureamide (a) liegt, was sie auch in einer späteren Publikation bestätigen konnten (182).

Ursache für die Annahme des Vorhandenseins der Imidolform (b) war immer eine Bande im IR-Spektrum bei ca. 2.720 cm^{-1} , die einer PO-H-Streckschwingung zugeordnet wurde.

Bei den cyclischen Systemen ist die Situation genauso wenig eindeutig. Lampin und Mathey (183) glauben, von dem von ihnen dargestellten System



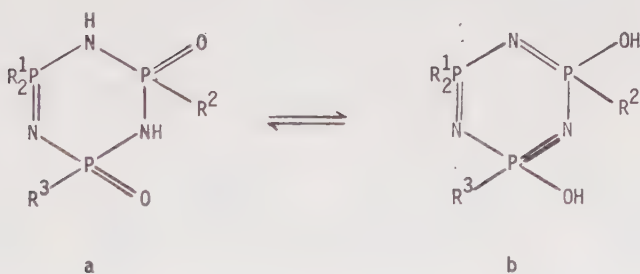
beide Formen a und b isolieren und mit Hilfe der IR-Spektroskopie identifizieren zu können, geben jedoch keine Erklärung dafür, warum die von ihnen gefundene PO-H-Schwingung bei ca. 3.200 cm^{-1} so sehr viel höher liegt als der allgemein übliche Wert zwischen 2.500 und maximal 3.000 cm^{-1} (für die höchstliegende Bande)(vgl. 146).

Schulbach und Miller (184) hingegen nehmen an, daß den von ihnen dargestellten Cyclotri(phosphazen)en

1)



bzw. 2)

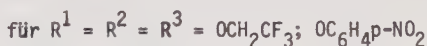


jeweils Struktur b zukommt. Sie stützen ebenfalls ihre Annahme auf die in den IR-Spektren gefundenen Banden bei 2.653 cm^{-1} (a) bzw. 2.620 cm^{-1} (b), die sie einer PO-H-Streckschwingung zuordnen. Diese Bande entspricht offenbar der an offenkettigen Systemen gefundenen bei 2.720 cm^{-1} (176 - 181).

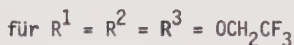
Fitzsimmons und Shaw (185) finden für ihre Cyclotri(phosphazen)e des

Typs 1) (vgl.o.) ebenfalls im Bereich von $2.650 - 2.680 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande, die sie aber im Gegensatz zu den beiden vorhergenannten Autoren einer PN-H-Schwingung zuordnen (s.Tabelle 8).

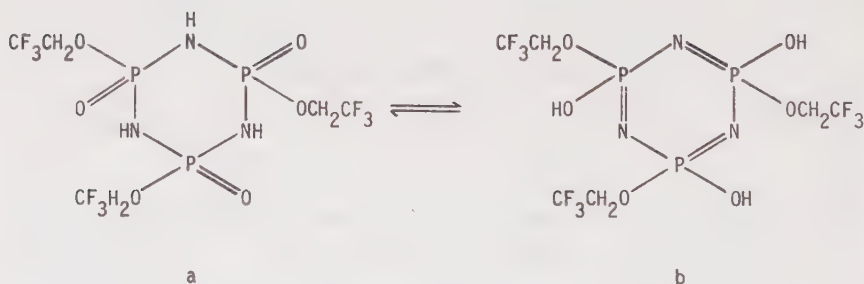
Ebenso finden Allcock und Walsh (186, 187) für ihre Cyclotri(phosphazen)e des Typs 1) (s.o.)



des Typs 2)



und für 3)



bei etwa 2.650 cm^{-1} eine IR-Bande, die auch sie einer PN-H-Schwingung zuordnen.

In Tabelle 8 sind die Cyclotri(phosphazen)e des Typs 1) und die jeweils diskutierte IR-Bande angeführt:

Tabelle 8

Zuordnung der charakteristischen IR-Bande zwischen 2.600 und 2.700 cm^{-1} der Cyclotri(phosphazene)



R ¹	R ²	R ³	IR-Bande (cm ⁻¹)	Interpretation		Lit.
				PO-H	PN-H	
OCH ₂ CF ₃	OCH ₂ CF ₃	OCH ₂ CF ₃	2.660		+	186
OC ₆ H ₄ p-NO ₂	OC ₆ H ₄ p-NO ₂	OC ₆ H ₄ p-NO ₂	2.650		+	187
OPh	OPh	OPh	2.650		+	185
Ph	OEt	OEt	2.650		+	185
Ph	OnPr	OnPr	2.650		+	185
Ph	Ph	OMe	2.680		+	185
Ph	Ph	OEt	2.650		+	185
Ph	Ph	Ph	2.653	+		184

Die Überwiegende Mehrzahl der Autoren entschied sich also für das Vorliegen der Säureform (a).

Die unterschiedliche Interpretation der IR-Spektren macht jedoch deutlich, daß die IR-Spektroskopie allein zur Klärung dieses Problems nicht ausreicht.

Wie später zu berichten sein wird (Abschnitte 3.6 und 3.7), bildet hier die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine wertvolle Ergänzung, die - richtig angewendet - zweifelsfreie Ergebnisse liefert.

Für $\text{Y} = \text{Alkyl}$ liegt das Gleichgewicht



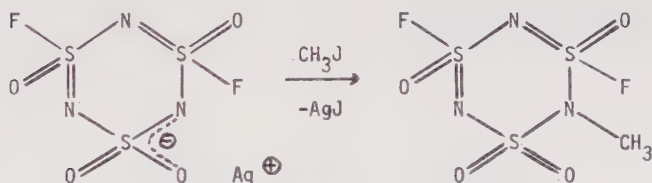
ebenfalls auf der linken Seite der Säureamid-Form a, obwohl es möglich ist, die instabilere Imidol-Form b darzustellen, die sich in die thermodynamisch stabilere Form a umlagern läßt.

Dies gilt sowohl für nichtcyclische Systeme (188 - 193) als auch für Cyclophosphazene (194). Auch trifft dies für offenkettige Systeme mit $\text{Y} = \text{SiMe}_3$ zu (195, 196). Der Übergang vom Kohlenstoff auf das Silizium in Y bewirkt also keine Veränderung der Gleichgewichtslage (vgl. jedoch Abschnitt 2.2).

In diese Reihe der Amid/Imidol-Tautomerie fügt sich auch noch eine weitere Triadentautomerie ein: ersetzt man den Phosphor durch den Schwefel, so ergibt sich



Dieses Gleichgewicht scheint ebenfalls auf der linken Seite zu liegen. Glemser et al. fanden bei der Methylierung eines Trithiatriazinats ausschließlich N-Alkylierung (197):



3.3 Thioamid/Iminothiol-Tautomerie (X = NZ; A = S)

Hier dürfte das Gleichgewicht



für $Y = H$, Alkyl auf der linken Seite liegen (175), obwohl auch Imino-thiol-Formen (für $Y = Alkyl$) dargestellt wurden (198, 199). Umlagerungen in die Thioamid-Form a sind jedoch bisher nicht bekannt.

3.4 Amidin-Tautomerie ($X = NZ^1$; $A = NZ^2$)

Die Lage des Gleichgewichtes



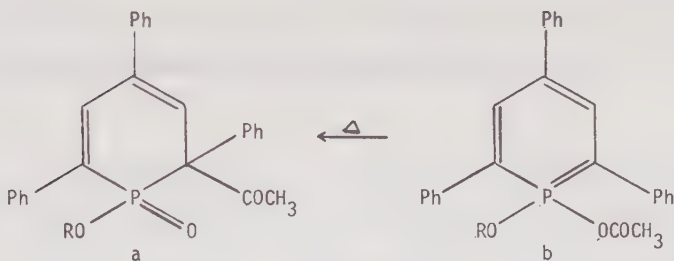
hängt von der Natur der Substituenten Z^1 und Z^2 ab; der basischere Stickstoff wird Y ($= H$) tragen (174).

3.5 Phosphinoxid/Hydroxyphosphinmethylen-Tautomerie ($X = CZ_2$; $A = O$)

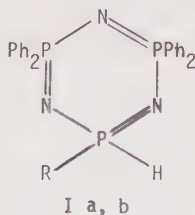
Ein Gleichgewicht der allgemeinen Form



wird in λ^5 -Phosphorinen diskutiert (2). Es liegt für $Y = H$ auf der linken Seite. Dies gilt auch für $Y = \text{Acetyl}$. Die für diesen Fall darstellbare Form b lagert bei höherer Temperatur in die stabilere Form a um (2):



Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Cyclotri(phosphazen)*)



I a $R = OPh$

I b $R = Me$

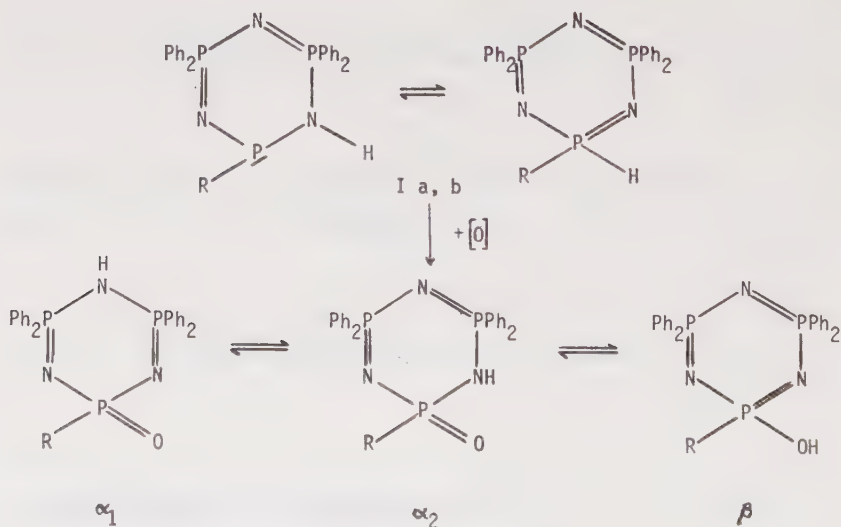
ist bereits X mit NZ ($Z = PPh_2-N=$) festgelegt. Es kommen daher nur die unter 3.2 bis 3.4 beschriebenen Triadentautomerien in Betracht. Verbindungen I a, b sollten daher chalkogeniert, die Lage des Amid/

*) Darstellung s. Abschnitt 2.6 für $R = CH_3$

Imidol-Gleichgewichtes (vgl. 3.2; 3.3) diskutiert werden. Mit der Substitution des PH-Protons durch eine NH-Aminofunktion sollte die Problematik der Amidin-Tautomerie behandelt werden (vgl. 3.4).

3.6 2-Oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphaza)-3,5-diene

Bei der Oxidation der Verbindungen I a, b mit Kaliumpermanganat in Methanol erhält man P-oxidierte Produkte, denen man drei mögliche Strukturen zuschreiben kann, die sich im Gleichgewicht befinden können:



XV a, b

a R = OPh

b R = Me

Beide Verbindungen sind ausgesprochen schwerlöslich. Um eine für die NMR-Spektroskopie ausreichende Konzentration zu erhalten, muß man sie in siedendem Nitrobenzol lösen. Während Verbindung XV a relativ langsam wieder auskristallisiert, tritt dies bei Verbindung XV b so rasch ein, daß die Spektren praktisch nur als Hochtemperatur-Spektren bei ca. 150° (¹H-NMR) bzw. kurz nach dem Aufkochen (³¹P-NMR) vermessen werden können.

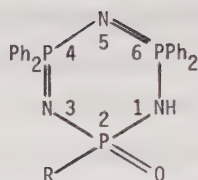
Verbindung XVa zeigt im ¹H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur die Signale der Phenylprotonen (s. Tabelle 9). Das ³¹P-NMR-Spektrum weist 3 Signale im Verhältnis 1:1:1 auf. Das Vorhandensein dreier Signale legt schon eindeutig die Struktur von Verbindung XV a fest. Es zeigt Inäquivalenz aller dreier Phosphorkerne im Ring und damit Struktur α_2 an.

Die beiden zu tieferem Feld erscheinenden Signale sind den Phosphorkernen in 4- bzw. 6-Stellung zuzuordnen. Das Signal bei -21,4 ppm rührt von dem Phosphor in 4-Stellung her, da dieser durch die unmittelbare Nachbarschaft des Protons eine Abschirmungsverlust erleidet (vgl. Abschnitt 2.6.9.1). Der Phosphor in 2-Stellung ändert seine Verschiebung verständlicherweise nicht. Sie entspricht der des 4- und 6-ständigen Phosphors des Ausgangsproduktes Ia.

Das Signal bei +7,0 ppm ist dem Phosphor in 2-Stellung zuzuordnen. Der hohe Abschirmungsgewinn resultiert aus den diesen Phosphor umgebenden 2 Sauerstoffatomen.

Tabelle 9

NMR-Daten der Cyclotri(phosphaza)dien e XV a, b



R	¹ H-NMR				³¹ P-NMR			
	P-CH ₃				C ₆ H ₅	P (2)	P (4)	P (6)
	δ	Multi- plizi- tät	J _{PCH}	J _{PNPCH}	δ	δ	δ	δ
OC ₆ H ₅ (XVa) a)					6,50- 8,50	+7,0	-14,7	-21,4
CH ₃ (XVb) a)	1,60	2	15,5	0,8 b)	6,80- 8,70	-9,1	-18,2	

a) in C₆D₅NO₂

b) aus der Linienbreite geschätzt

Im IR-Spektrum sind oberhalb 2.500 cm⁻¹ neben den Streckschwingungen der aromatischen Protonen zwei breite Banden bei 2.895 cm⁻¹ und 2.605 cm⁻¹ zu sehen, von denen die tieferliegende etwa der Bande entspricht, die bei ähnlichen Systemen einer NH- (185 - 187) bzw. OH-Streckschwingung (184, s.Abschnitt 3.2) zugeordnet wurde.

Verbindung XV b weist im ¹H-NMR-Spektrum neben den Multipletts der Phenylringprotonen bei 8,76 bis 6,76 im Methylbereich ein verbreitertes

Dublett mit der Kopplungskonstanten $J_{\text{PCH}} = 15,5 \text{ Hz}$ auf; aus der Linienbreite der Dublettkomponente kann noch ein Wert $J_{\text{PNPCH}} \approx 0,8 \text{ Hz}$ geschätzt werden, wobei als nicht weiter auflösbare, beobachtete Linienbreite die Halbwertsbreite einer Linie des P-Me-Signals der Verbindung II bis XII (s.Abschnitt 2.6) zugrunde gelegt wird (1 Hz).

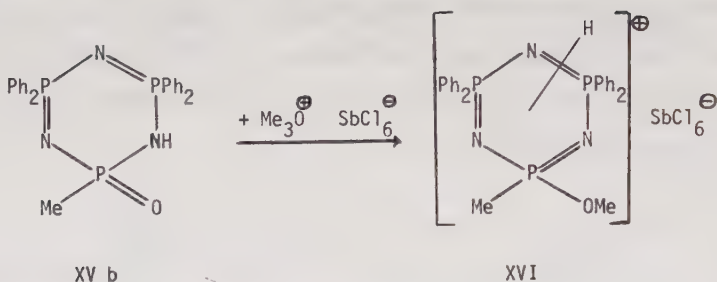
Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung XV b zeigt im Gegensatz zu Verbindung XV a nur zwei Signale im Verhältnis 2:1 (s.Tabelle 9). Die Äquivalenz der Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung bestätigt zwar einerseits die Ringstruktur, läßt aber zunächst die Frage offen, ob hier Struktur α oder β vorliegt, ob nämlich infolge eines raschen Austausches des Protons unter den Ringstickstoffatomen die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung im Zeitmittel die gleiche Abschirmung erhalten. Letzteres erscheint durchaus möglich, da das ^{31}P -NMR-Spektrum bei ziemlich hoher Temperatur aufgenommen wurde (s.o.). Dafür spricht weiterhin ihr Verschiebungswert, der deutlich niedriger ist als schon bekannte Werte (s.Abschnitt 2.6; Verbindung I - XII), und der etwa dem Mittelwert der beiden Werte von XV a entspricht. Beweisen läßt sich diese Annahme jedoch erst, wenn man Verbindung XV b am Sauerstoff methyliert.

Auch hier finden sich im IR-Spektrum im oberen Bereich über 2.500 cm^{-1} außer den aliphatischen und olefinischen C-H-Schwingungen zwei breite Banden bei 2.855 cm^{-1} und 2.615 cm^{-1} .

3.6.1 Methylierung

Methylierung von Verbindung XV b erfolgte in Methylenchlorid mit Tri-

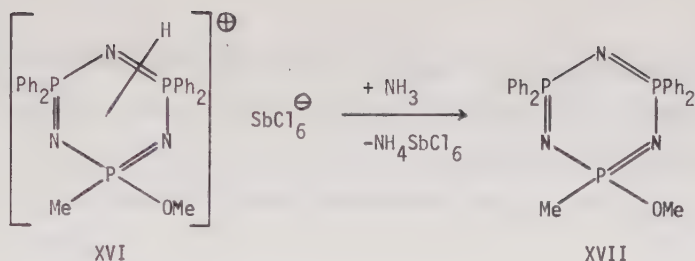
methyloxonium-hexachloroantimonat (Versuch 29).



Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den Multipletts der Phenylprotonen noch zwei Dubletts zu sehen: bei 1,98 und 3,48. Das Dublett bei 1,98, das von der P-Methylgruppe herrührt, ist verbreitert. Die Kopplung J_{PCH} beträgt 17,4 Hz (vgl. Tabelle 10). Aus der Linienbreite der Dublett-Komponenten ergibt sich noch ein Wert für $J_{\text{PNPCH}} \approx 0,9$ Hz. Das Dublett bei 3,48 ist der PO-Methylgruppe zuzuordnen; ihr Kopplungswert ist $J_{\text{POCH}} = 14,0$ Hz.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Verhältnis 2:1 bei -21,1 und -31,4 ppm. Die durch die Umsetzung bewirkte, ausgesprochen kräftige Downfield-Verschiebung des Signals des 2-ständigen Phosphors, sowie die Isochronie der 4- und 6-ständigen Phosphorkerne belegen die PO-Methylierung. Das sehr acide Proton wird so rasch unter den Ringstickstoffatomen ausgetauscht, daß dies zur Äquivalenz der Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung führt.

Wenn man das Hexachloroantimonat deprotoniert,



indem man in die Lösung Ammoniak einleitet und das schwerlösliche Ammoniumhexachloroantimonat abfiltriert (Versuch 30), so erhält man die freie Base XVII. Sie zeigt im ^1H -NMR-Spektrum für die P-Methylgruppe nunmehr ein Doppeltriplett bei 1,59 mit $J_{\text{PCH}} = 17,4 \text{ Hz}$ und $J_{\text{PNPCH}} = 1,2 \text{ Hz}$ und für die PO-Methylprotonen ein Dublett bei 3,48 mit $J_{\text{POCH}} = 13,1 \text{ Hz}$ (s. Tabelle 10).

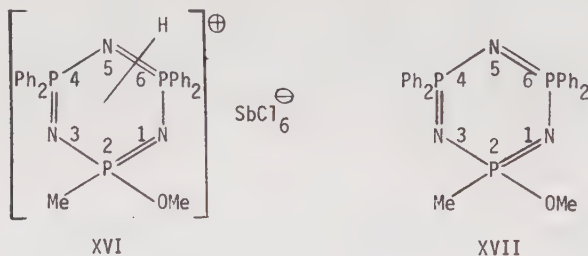
Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -29,9 und -15,2 ppm auf, da in dieser Verbindung die Äquivalenz der beiden Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung nicht mehr gestört sein kann. Das Signal mit der Intensität 2 bei -15,2 ppm ist diesen zuzuordnen, das Signal mit der Intensität 1 bei -29,9 ppm dem 2-ständigen Phosphor. Außerdem wurde hier auch noch die Kopplung $J_{\text{PNP}} = 7,4 \text{ Hz}$ gemessen.

Aus dem Verschiebungsgang des ^{31}P -NMR-Signals der Phenylphosphorkerne läßt sich nun eindeutig die zu Beginn des Abschnitts 2.6 offen gelassene Frage nach der Lage des NH/OH-Gleichgewichtes in Verbindung XV b beantworten. Die Abschirmung des 4-bzw. 6-ständigen Phosphors in Verbindung XVII entspricht etwa der in anderen phenylsubstituierten Cyclotri(phosphazen)en (vgl. Abschnitt 2.6 Verbindung II - XII), sein

Abschirmungsverlust in XV entspricht etwa dem im Hexachloroantimonat (Verbindung XVI), das ja zwingend das Proton am Ringstickstoff tragen muß. Erst bei der Deprotonierung erhält der Phosphor in 4- bzw. 6-Stellung seine alte, gewohnte Verschiebung zurück (Verbindung XVII, Tabelle 10).

Tabelle 10

NMR-Daten der Cyclophosphazene XVI und XVII



$^1\text{H-NMR}$

Verbindung	P-CH ₃				O-CH ₃			C ₆ H ₅
	δ	Multi- plizi- tät	J_{PCH}	J_{PNPCH}	δ	Multi- plizi- tät	J_{POCH}	
XVI a)	1,98	2	17,4	0,9 ^{b)}	3,48	2	14,0	7,20 - 8,20
XVII a)	1,59	2·3	17,4	1,2	3,28	2	13,1	7,10 - 8,10

Fortsetzung Tabelle 10

^{31}P -NMR

Verbindung	P(2)	P(4,6)
	δ	δ
XVI a)	-31,4	-21,1
XVII a)	-29,9	-15,2

a) in Methylenchlorid

b) aus der Linienbreite geschätzt

Daß diese Argumentation, die Schmidpeter und Weingand erstmals brachten (198), richtig ist, soll im Abschnitt 3.7 noch an einem Beispiel gezeigt werden.

Damit ist bewiesen, daß das an Verbindung XV b besprochene Gleichgewicht

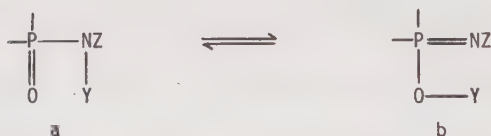


ebenfalls, wie in Verbindung XV a, auf der linken Seite liegt, wenn das

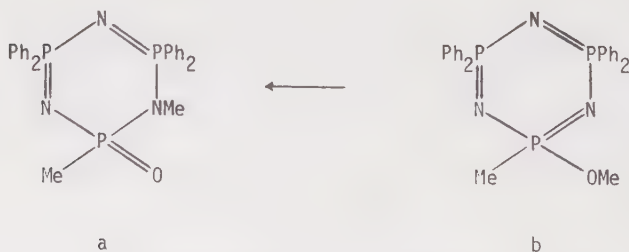
Proton auch hier, offenbar bedingt durch die hohe Temperatur der Lösung im NMR-Rohr, unter den Ringstickstoffatomen rasch genug ausgetauscht wird, so daß im Zeitmittel die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung äquivalent werden.

3.6.2 Methylwanderung und Zweitmethylierung

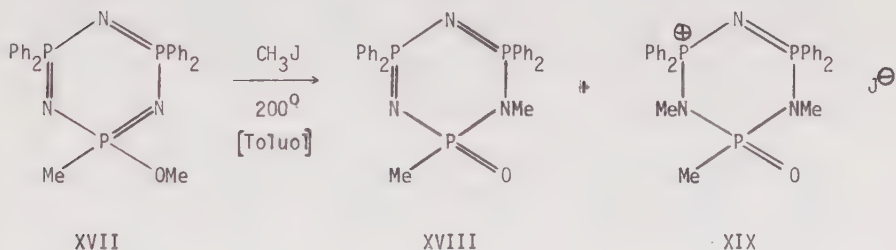
Da das in Abschnitt 3.2 besprochene Gleichgewicht



für Y = Alkyl auf der linken Seite liegen sollte, muß Verbindung XVII als die nicht stabile Form b angesehen werden, die in die thermodynamisch stabilere Form a umlagern kann.



Bei dem Versuch, diese Verbindung durch Erhitzen umzulagern, erwies sie sich im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen (194) als bemerkenswert stabil; bei einer Temperatur von 200⁰ C in Nitrobenzol war nach 15 Stunden noch keine Veränderung festzustellen (Versuch 31). Eine vollständige Umlagerung gelang jedoch bei Gegenwart von Methyljodid bei 110⁰ C in Toluol innerhalb von 8 Stunden (Versuch 32). Daneben tritt auch noch Zweitmethylierung durch das Methyljodid ein.

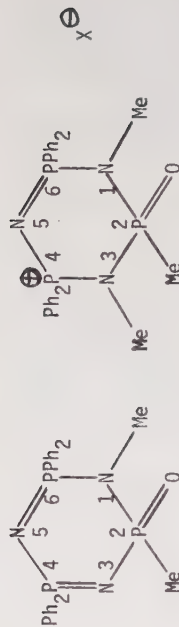


Als Beleg hierfür dient wieder die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie. Da nur Verbindung XVIII in Benzol löslich ist, kann sie durch Extraktion mit Benzol von Verbindung XIX getrennt werden (Versuch 33).

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung XVIII zeigt außer den komplexen Multipletten der Phenylprotonen das Signal der P-Methylgruppe bei 1,42 als schwach verbreitertes Dublett mit $J_{\text{PCH}} = 16,0$ Hz und der aus der Linienbreite geschätzten Kopplung $J_{\text{PNPCH}} \approx 0,5$ Hz. Daneben ist noch ein Doppel-dublett bei 2,64 zu erkennen. Es ist der vom Sauerstoff auf den Ringstickstoff gewanderten Methylgruppe zuzuordnen. Das Auftreten zweier größenmäßig verschiedener Kopplungen $J_{\text{PNCH}} = 12,1$ Hz und 8,3 Hz weist eindeutig auf die Position der Methylgruppe in 1-Stellung hin.

Tabelle 11

NMR-Daten der Cyclophosphazene XVIII - XX



XVIII

XIX (X = J), XX (X = BPh₄)¹H-NMR³¹P-NMR

Verbindung	P-CH ₃			N-CH ₃			C ₆ H ₅	P (2)		P (4)		P (6)	
	δ	Multiplizität	J _{PCH}	J _{PNPCH}	δ	Multiplizität		δ		δ		δ	
XVIII a)	1,42	2	16,0	0,5 ^{b)}	2,64	2·2							
XIX c)	2,18	2	16,0	0,5 ^{b)}	3,12	2·2 ^{d)}	6,48 - 8,04	-12,9		-14,3		-31,0	
XX a)	1,64	2	15,3	0,5 ^{b)}	2,83	2·2 ^{d)}	7,10 - 8,35	-32,1				-34,3	
							6,70 - 8,10	-32,4				-34,9	

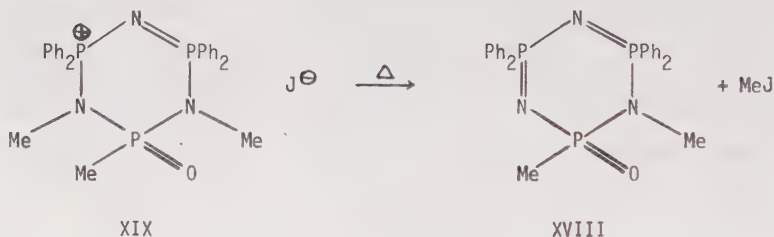
a) in Methylchlorid, b) aus der Linienbreite geschätzt, c) in Nitrobenzol, d) in erster Näherung (s. Text)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten drei Signale im Verhältnis 1:1:1 auf (s. Tabelle 11). Dies ist verständlich, da hier infolge des Wanderns der Methylgruppe auf den Ringstickstoff in 1-Stellung die beiden Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung nicht mehr äquivalent sind. Das Signal bei $-14,3$ ppm ist das Signal des Phosphors in 4-Stellung, da dieser in seiner Abschirmung von der Umlagerung am wenigsten berührt wird. Am stärksten muß sich die Umlagerung auf die Verschiebung des Phenylphosphors in 6-Stellung bemerkbar machen (vgl. Abschnitt 2.6.9.1). Ihm muß daher das Signal bei $-31,0$ ppm zugeordnet werden. Vergewahrtigt man sich noch einmal die Verschiebung des 6-ständigen Phosphors der Verbindung XV a (s. Tabelle 9), sowie auch die Verbindung XV b, so wird der Verschiebungswert der Verbindung XVIII erklärlich, da eine Substitution eines Protons durch eine Methylgruppe in α -Stellung zum Phosphor in der Regel zu einem Abschirmungsverlust des Phosphors führt (200). Dies gilt ebenfalls für den PO-Phosphor in Verbindung XVIII.

Verbindung XIX muß in den NMR-Spektren generell einen Abschirmungsverlust im Vergleich zu XVIII aufweisen. Dies ist auch der Fall (vgl. Tabelle 11). Im ^1H -NMR-Spektrum hat die P-Methylgruppe eine Verschiebung von 2,18 mit $J_{\text{PCH}} = 16,0$ Hz und $J_{\text{PNCH}} \approx 0,5$ Hz (aus der Linienbreite entnommen), das Signal der N-Methylprotonen als "Doppeldublett" liegt bei 3,12 mit $J_{\text{PNCH}} \approx 10,5$ Hz. Dies ist jedoch nur ein - wenn auch recht gut - angenäherter Wert, da das Signal X-Teil eines $\text{A}[\text{BX}_3]_2$ -Systems (A: Phosphor in 2-Stellung; B: Phosphor in 4- und 6-Stellung) ist. Dies zeigt sich auch in einer deutlichen Verbreiterung der Linien des "Doppeldubletts". Es überrascht nicht, daß die Größe der Kopplung ziemlich genau dem Mittelwert der beiden PNCH-Kopplungen der Verbindung XVIII entspricht. Darüber

hinaus stimmt der gefundene Wert mit denen anderer N-methylierter Cyclophosphazene gut überein (148, 156, 201).

Neben dem Spektrum von Verbindung XIX zeigt sich noch in doppelter Intensität dasjenige von Verbindung XVIII und Methyljodid. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Verbindung XIX in Nitrobenzol bei Raumtemperatur so schwer löslich ist, daß man stark erhitzen muß, um eine für die NMR-Spektroskopie genügend große Konzentration zu erhalten. Dadurch tritt Zersetzung ein:

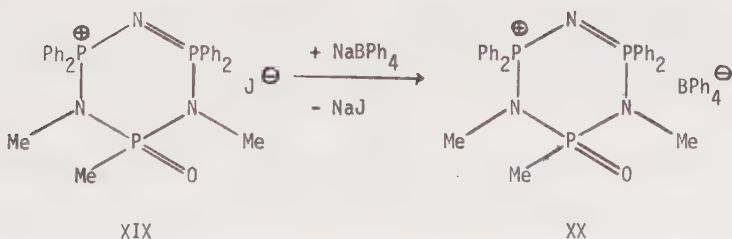


Gestützt wird diese Annahme durch das Vorhandensein äquimolarer Mengen von Verbindung XVIII und Methyljodid. Da nämlich Verbindung XIX als benzolunlöslicher Teil von Verbindung XVIII abgetrennt und anschließend 10 Stunden bei 0,1 Torr getrocknet wurde, konnte zunächst kein Methyljodid vorhanden sein. Es mußte also erst durch die bei der starken Erwärmung eingetretene Zersetzung (s.o.) entstanden sein. Ein weiteres Argument liefert die Tatsache, daß bei weiterem Erhitzen auf 200° C nach 90 Minuten nur noch Methyljodid und Verbindung XVIII im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden können. Verbindung XIX hat sich also vollständig in XVIII und Methyljodid zersetzt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches von XIX und XVIII zeigt für Verbindung XIX zwei Signale bei -34,3 und 32,1 ppm im Intensitätsverhältnis 2:1. Da durch die 2-fache Methylierung in 1- und 5-Stellung des Ringes die beiden Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung isochron geworden sind, ist ihnen auf Grund der Intensität das Signal bei -34,3 ppm zuzuordnen, dem 2-ständigen Phosphor dasjenige bei -32,1 ppm.

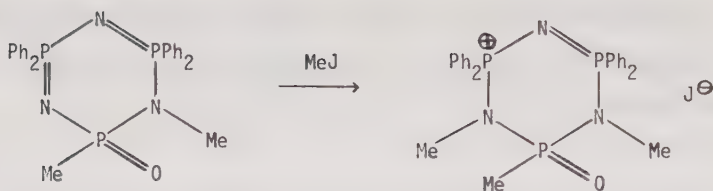
Beide Phosphorkerne sind in α -Stellung methyliert, und dies hat für beide gleichermaßen den oben diskutierten Abschirmungsverlust zur Folge, der durch den Kationcharakter des gesamten Ringes noch etwas verstärkt ist, während der 2-ständige Phosphor durch doppelte Methylierung in α -Stellung einen noch größeren Abschirmungsverlust erleidet, ebenfalls verstärkt durch die über den Ring verteilte positive Ladung.

Wandelt man das Jodid XIX in das entsprechende Tetraphenylborat XX um (Versuch 34),

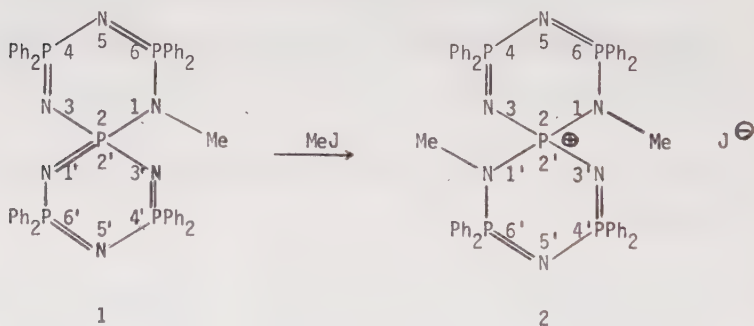


so kann Zersetzung nicht mehr eintreten, da das Tetraphenylborat-Anion keinen nucleophilen Charakter mehr besitzt. Die nun stabile Verbindung XX liefert praktisch die gleichen spektroskopischen Daten wie Verbindung XIX (s. Tabelle 11).

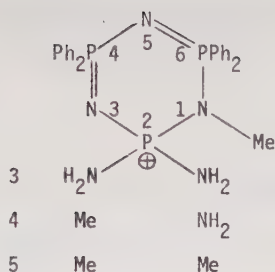
Vergleicht man die erhaltenen Verbindungen aus Umlagerung und Zweitmethylierung



mit den entsprechenden Spirocyclotri(phosphazen)en (148)



so fällt auf, daß der dem 2-ständigen Phosphor benachbarte Stickstoff nucleophiler als der 5-ständige Stickstoff ist. Dies zeigt sich auch bei Methylierungen anderer 4,4,6,6-Tetraphenylcyclotri(phosphazen)e (148).



Die Verschiebungswerte der entsprechenden Phenylphosphorkerne stimmen gut überein, wie aus Tabelle 12 ersichtlich.

Tabelle 12

Gang der Phenylphosphor-Verschiebungen in methylierten Cyclotri(phosphazen)en

a) Erstmethylierung

Verbindung	Verschiebung		Lit.
	(Pos.6)	(Pos.4)	
XVIII	-31,0	-14,3	148
1	-33,5	-17,7	
3	-35,5	-19,6	
4	-29,9	-20,2	
5	-31,0	-18,1	

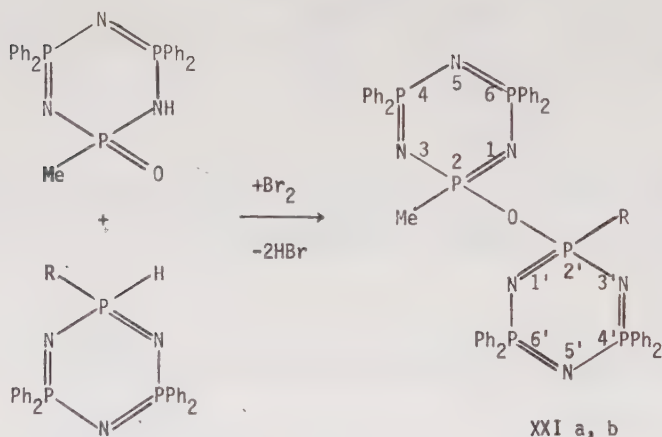
b) Zweitmethylierung

Verbindung	Pos.	Verschiebung	Lit.
XIX	6; 4	-34,3	
2	6; 6	-36,4	148

3.6.3 Anhydridbildung

Umsetzungen von XV b mit Halogencyclotri(phosphazen)en führten zur

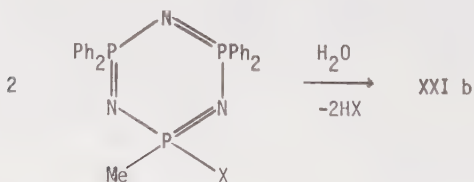
Phosphorylierung des Sauerstoffs. Dabei wurden Verbindung XV b und I a, b in Methylchlorid mit Brom in einer Eintopfreaktion umgesetzt (Versuch 35, 36):



XXI a R = OPh

b R = Me

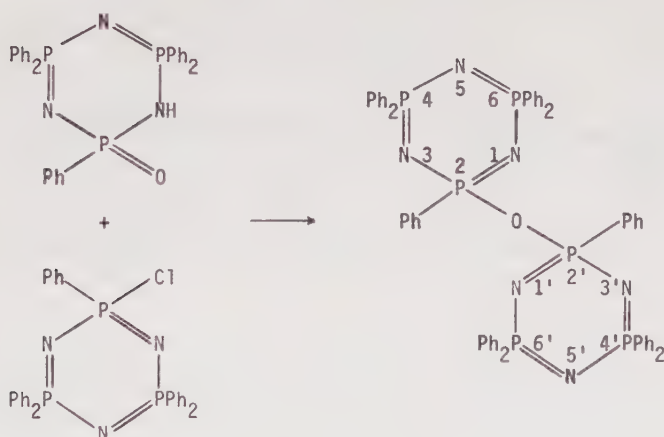
Schmidpeter, Eiletz und Smetana (202) fanden die Verbindung XXI b bei langsamer Hydrolyse der 2-Halogencyclotri(phosphazene)



X = Cl, Br

erkenntlich am charakteristischen ^1H -NMR-Spektrum (s. weiter unten). Jedoch führte erst die nun gezielte Darstellung zur Identifizierung der Verbindung XXI b.

Eine ähnliche Umsetzung ist schon von Schmulbach und Miller veröffentlicht worden (184) und führte zum analogen Ergebnis:



Das ^1H -NMR-Spektrum von XXI b zeigt für die Methylgruppe bei 1,43 ein symmetrisch aufgebautes Signal (s. Abb. 4^{*)}), das den zu erwartenden Spektraltyp $[\text{AB}_2\text{X}_3]_2$ (A: Phosphor in 2- bzw. 2'-Stellung; B: Phosphor in 4,6- bzw. 4',6'-Stellung; X: Methylprotonen) bestätigt. Hier dürften wieder die Kopplungen $J_{\text{BB'}}$ und J_{BX} , vernachlässigbar klein sein (vgl. Abschnitt 2.6.9.1). Die Kopplung $J_{\text{BX}} = J_{\text{PNPCH}} = 1,3 \text{ Hz}$ tritt deutlich in Erscheinung. Dadurch wird das Spektrum des nun vereinfachten Typs $[\text{AX}_3]_2$ in drei Subspektren im Intensitätsverhältnis 1:2:1 unterteilt.

*) Ich danke Herrn J. Högel für das mir freundlicherweise überlassene Spektrum.

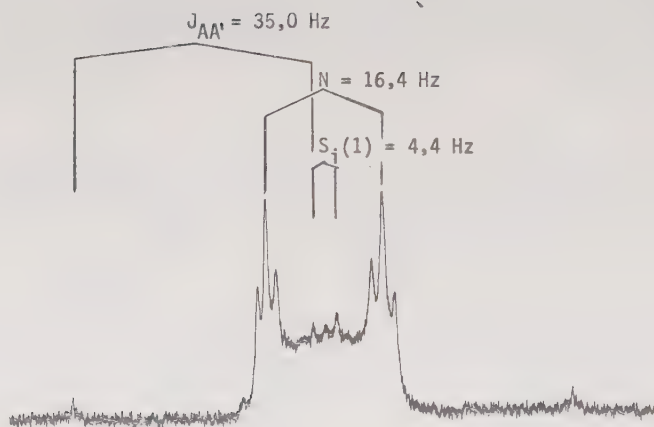


Abb. 4 ^1H -NMR-Signal der Methylprotonen von Verbindung XXI b

Dies ist besonders deutlich an den N-Dubletttenkomponenten des Signals zu erkennen. Für die Auswertung des Spektrums wird nur die jeweils intensivste Triplettenkomponente herangezogen. So gesehen, scheint in diesem System Fall c des Diagramms auf Seite 50 (Abb. 2) verwirklicht zu sein. Aus dem Spektrum lassen sich direkt ablesen:

$$\begin{aligned}
 N &= |J_{AX} + J_{AX'}| = |J_{PCH} + J_{POPCH}| = 16,4 \text{ Hz} \\
 |J_{AA'}| \text{ (im Diagramm als } J_A \text{ bezeichnet)} &= |J_{POP}| = 35,0 \text{ Hz} \\
 S_i(1) &= 4,4 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

Aus $J_{AA'}$ und $S_i(1)$ läßt sich L berechnen (161), und aus N und L ergeben sich $J_{AX} = J_{PCH}$ und $J_{AX'} = J_{POPCH}$:

$$S_i(1) = (L^2 + J_{AA'}^2)^{1/2} - |J_{AA'}|;$$

$$L^2 = (S_i(1) + |J_{AA'}|)^2 - J_{AA'}^2 = S_i(1) (S_i(1) + 2J_{AA'}) = 4,4 \cdot 74,4 = 327 \text{ Hz}^2$$

$$L = |J_{AX} - J_{AX'}| = |J_{PCH} - J_{POPCH}| = 18,1 \text{ Hz}$$

$$L - N = 2J_{AX'} = 2J_{POPCH} = 1,7 \text{ Hz}$$

$$J_{POPCH} = \pm 0,9 \text{ Hz}; \quad J_{PCH} = \mp 17,0 \text{ Hz}$$

Mit $\frac{L}{J_{AA'}} = \frac{18,1}{35,0} \approx 0,5$ ist Fall c im Diagramm in Abb. 2 bestätigt.

Die Kopplungen J_{PCH} und J_{PNPCH} haben praktisch dieselbe Größe wie die der Verbindung XVII (s. Tabelle 10). Die Kopplung J_{POP} stimmt ebenfalls gut mit anderen $P^{VO}P^V$ -Kopplungen (30,6 - 34,7 Hz) überein (203, 204).

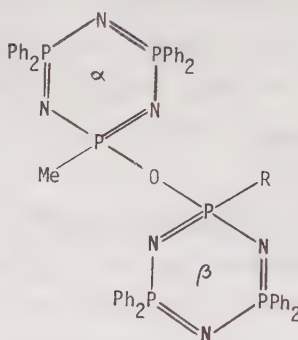
Von Verbindung XXI b wurde auch ein hochauflösendes ^{31}P -FT-NMR-Spektrum angefertigt (s. Tabelle 13). Es zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei -21,1 und -15,8 ppm. Da die Protonen entkoppelt waren, ist dieses Spektrum als $[AB_2]_2$ -Typ anzusehen. Aus der Struktur der beiden Signale läßt sich ein ungefähre Wert von $J_{PNP} \approx 5 \text{ Hz}$ entnehmen.

Verbindung XXI a zeigt im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylprotonen erwartungsgemäß ein Doppeltriplett bei 1,63 mit $J_{PCH} = 17,6 \text{ Hz}$ und $J_{PNPCH} = 1,5 \text{ Hz}$, da es sich hier um ein Spektrum 1. Ordnung handelt. Die Kopplung J_{POPCH} ist kleiner als 0,5 Hz. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt 4 Signale im Verhältnis 1:2:2:1 (s. Abb. 4) bei -21,8, -19,9, -15,5 und +5,5 ppm, aus denen sich auch die Kopplungen J_{PNP} des 2-Methyl-cyclotri(phosphazen)-Ringes (7,3 Hz) und des 2-Phenoxy-cyclotri(phosphazen)-Ringes (28,3 Hz),

sowie die Kopplung $J_{\text{POP}} = 28,7 \text{ Hz}$ entnehmen lassen (s. Tabelle 13).
 Letzter Wert erscheint gut vergleichbar mit dem an Verbindung XXI b
 gefundenen.

Tabelle 13

NMR-Daten der Anhydride XXI a, b



$^1\text{H-NMR}$

$^{31}\text{P-NMR}$

R	P-CH ₃					MeP	PhOP	Ph ₂ P		
	δ	Multi- plizi- tät	J_{PCH}	J_{PNPCH}	J_{POPCH}	δ	δ	δ	$J_{\text{PNP}}^{\text{c)}$	$J_{\text{POP}}^{\text{c)}$
OPh (XXIa) a)	1,63	2·3	17,6	1,5	0,5 ^{b)}	-21,8	+5,5	α : -15,5 β : -19,9	α : 7,3 β : 28,3	28,7
Me (XXIb) d)	1,43		17,0	1,3	0,9	-21,1		-15,8	5 ^{b)}	35,0

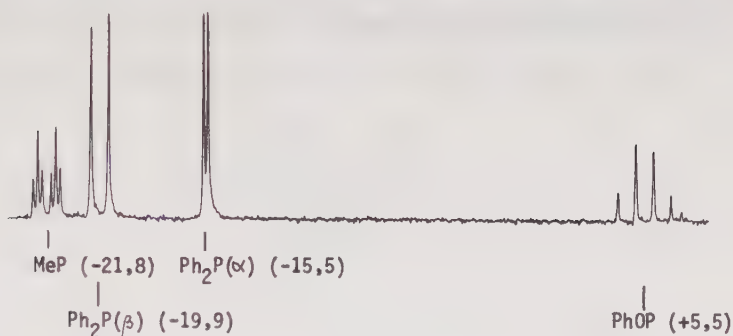
- a) in Deuteriochloroform
- b) s. Text
- c) in Perdeuteronitrobenzol
- d) in Methylenchlorid

$J_{\text{POP}} = 28,7 \text{ Hz}$
 $J_{\text{PNP}} = 7,3 \text{ Hz}$

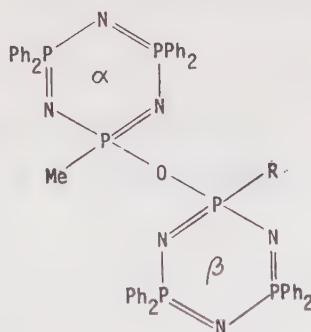
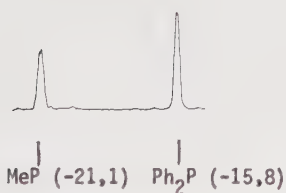
$J_{\text{PNP}} = 7,3 \text{ Hz}$

$J_{\text{PNP}} = 28,3 \text{ Hz}$

$J_{\text{POP}} = 28,7 \text{ Hz}$
 $J_{\text{PNP}} = 28,3 \text{ Hz}$



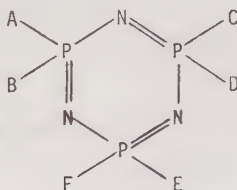
Verbindung XXI a ($R = \text{OPh}$)



Verbindung XXI b ($R = \text{Me}$)

Abb. 4 ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen XXI a, b

An dieser Stelle soll näher auf die hier genannten PNP-Kopplungen eingegangen werden. In Cyclotri(phosphazen)en kann man nach einer von G. Finer angegebenen Beziehung (205) die PNP-Kopplungskonstanten mit Hilfe von Parametern λ berechnen, z.b.



$$J_{\text{PNP}} = (\lambda_A + \lambda_B) (\lambda_C + \lambda_D) \text{ Hz (205)}$$

Die λ -Werte wurden dabei empirisch ermittelt.

Für Verbindung XXI a würden sich danach die Kopplungen im Ring α [2-Methylcyclotri(phosphazen)y1] und im Ring β [2-Phenoxycyclotri(phosphazen)y1] berechnen lassen:

$$J_{\text{PNP}(\alpha)} = 2\lambda_{\text{Ph}} (\lambda_{\text{Me}} + \lambda_{\text{O}(\beta)}) \text{ Hz}$$

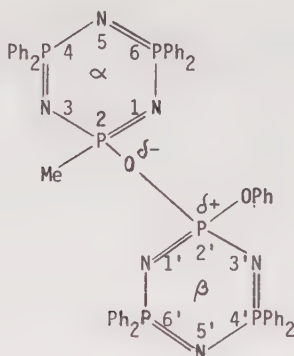
$$J_{\text{PNP}(\beta)} = 2\lambda_{\text{Ph}} (\lambda_{\text{OPh}} + \lambda_{\text{O}(\alpha)}) \text{ Hz}$$

Bei gleichem Wert von $\lambda_{\text{O}(\alpha)}$ und $\lambda_{\text{O}(\beta)}$ würde dann die Differenz der beiden Kopplungen ergeben:

$$J_{\text{PNP}(\beta)} - J_{\text{PNP}(\alpha)} = 2\lambda_{\text{Ph}} (\lambda_{\text{OPh}} - \lambda_{\text{Me}}) \text{ Hz} = 1,98 \cdot 4,69 \text{ Hz} = 9,3 \text{ Hz}$$

Dieser Wert weicht aber vom Differenzbetrag der gemessenen Kopplungen

$J_{\text{PNP}}(\beta) - J_{\text{PNP}}(\alpha) = (28,3 - 7,3) \text{ Hz} = 21 \text{ Hz}$ erheblich ab. Das bedeutet, daß $\lambda_0(\alpha)$ und $\lambda_0(\beta)$ nicht den gleichen Wert haben können und daß $\lambda_0(\alpha) > \lambda_0(\beta)$. Da die λ -Werte mit steigender Elektronegativität des Substituenten größer werden, ergibt sich daraus, daß der Ring α elektronegativer als der Ring β sein muß und die POP-Brücke nicht symmetrisch sein kann:

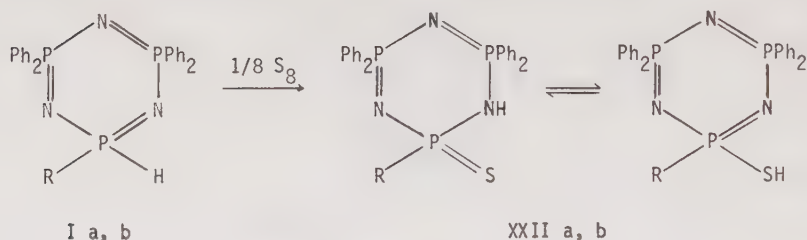


Dies sollte einen Abschirmungsverlust für die Phosphorkerne im Ring β zur Folge haben. Da die beiden Phosphorkerne in 2- und 2'-Stellung wegen ihrer verschiedenen Substituenten nicht vergleichbar sind, kommen für den Vergleich nur die Phosphorkerne in 4,6- und 4',6'-Stellung in Betracht. Ihre Verschiebungswerte unterscheiden sich im allgemeinen nur wenig voneinander (vgl. die Verbindungen Ia, b; XVa, b; sowie im Abschnitt 3.7 die Verbindung XXIIa, b; XXIIIa, b und XXIVa, b).

Im Abbild 4 ist deutlich zu erkennen, daß das Signal der 4',6'-Phosphorkerne im Ring β zu niederen Feldstärken hin verschoben (um 4,4 ppm. s. Tabelle 13) ist. Dies bestätigt die Annahme einer unsymmetrischen POP-Brücke.

3.7 4,4,6,6-Tetraphenyl-2-thioxocyclotri(λ^5 -phosphaza)-3,5-diene

Bei der Schwefelung der Cyclotri(phosphazen)e I a und I b in Methylchlorid



XXII a R = OPh

b R = CH₃

fielen die Umsetzungsprodukte als schwerlösliche, feinkristalline, farblose Substanzen in hoher Ausbeute (90 - 94 %) an (Versuch 37, 38). Man muß sie in siedendem Nitrobenzol lösen, um eine für die NMR-Spektroskopie genügend große Konzentration zu erhalten. Verbindung XXII a zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 14) neben den Signalen der Phenylprotonen noch das Signal eines einzelnen Protons bei 5,5 (bei 180°).

Das ³¹H-NMR-Spektrum ist temperaturabhängig: kocht man die Nitrobenzol-Lösung auf und fährt sofort das Spektrum, so erhält dies zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei -44,3 und -19,1 ppm; läßt man die Probe im Kernresonanzgerät auf Umgebungstemperatur (ca. 50° bei eingeschaltetem ¹H-Rauschentkoppler) abkühlen, so bilden sich allmählich aus dem Signal

mit der relativen Intensität 2 bei -19,1 ppm zwei noch deutlich verbreiterte Signale mit je der Hälfte der Intensität und der Verschiebung von -22,6 und -15,7 ppm, deren arithmetisches Mittel genau dem Verschiebungswert des ursprünglichen Signals entspricht, während das Signal bei -49,1 ppm seine Lage nicht ändert.

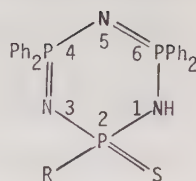
Löst man die Substanz in Pyridin, so erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls nur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1, deren Verschiebung (-46,0 ppm; -19,0 ppm; vgl. Tabelle 14) denen im "Hochtemperatur-Spektrum" der in Nitrobenzol gelösten Substanz entspricht. Dies kann nur dahingehend interpretiert werden, daß das Gleichgewicht



auf der linken Seite liegt. In dem Spektrum bei ca. 50° kommt die durch das NH-Proton in 1-Stellung gestörte Ringsymmetrie in der verschiedenen Abschirmung der beiden Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung zum Ausdruck. Auch hier ist sie bei dem Phosphor in 6-Stellung, der dem NH-Stickstoff benachbart ist, geringer (-22,6 ppm) als bei dem unbeteiligten Phenylphosphor in 4-Stellung (-15,7 ppm; vgl. auch Abschnitt 2.6.9; 3.6; 3.6.2).

Tabelle 14

NMR-Daten der Cyclotri(phosphaza)dien e XXII a, b, c



$^1\text{H-NMR}$

$^{31}\text{P-NMR}$

R	P-CH ₃				N-H	C ₆ H ₅	P (2)	P (4)	P (6)
	δ	Multi- plizi- tät	J_{PCH}	J_{PNPCH}	δ	δ	δ	δ	δ
CH ₃ (XXIIb) a)	2,05 ^{b)}	2	15,0	0,7 ^{c)}	4,96 ^{b)}	7,00- 8,30	-49,5 -50,1 ^{c)}	-13,5 -16,2 ^{d)} -18,3 ^{e)}	-19,2
OC ₆ H ₅ (XXIIa) a)					5,50 ^{b)}	6,80- 8,30	-44,3 -46,0 ^{e)}	-15,7 -19,1 ^{d)} -19,0 ^{e)}	-22,6
C ₆ H ₄ -p-OCH ₃ (XXIIc) a)	$\delta \text{OCH}_3 = 3,67$				4,83 ^{b)}	6,50- 8,30	-45,2 -45,6 ^{e)}	-15,2 -18,2 ^{d)} -18,8 ^{e)}	-21,2

a) in C₆D₅NO₂

b) bei 180°

c) aus der Linienbreite geschätzt

d) bei ca. 150°

e) in Pyridin

Bei hoher Temperatur jedoch (ca. 150°) ist dieses Proton nicht mehr in 1-Stellung fixiert, sondern wird so rasch unter den Ringstickstoffatomen ausgetauscht, daß im Zeitmittel die Ringsymmetrie wiederhergestellt ist und die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung nur ein Signal zeigen, dessen Lage dem arithmetischen Mittel der beiden Verschiebungen bei tieferer Temperatur entspricht.

Löst man Verbindung XXII a in Pyridin und fährt das ^{31}P -NMR-Spektrum bei Umgebungstemperatur, so hat man die gleiche Wirkung wie bei hoher Temperatur in Nitrobenzol: man findet wiederum nur zwei Signale mit der Intensität 1:2 und den Verschiebungen -46,0 und -19,0 ppm, die ziemlich genau denen des Spektrums bei hoher Temperatur der in Nitrobenzol gelösten Substanz entsprechen. Hier wird durch das Pyridin das Proton so weit gelockert, daß es nicht mehr an einem Stickstoff fixiert ist, sondern an allen basischen Zentren austauscht (vgl. auch 2.6.9; 3.6).

Das IR-Spektrum zeigt oberhalb 2.500 cm^{-1} neben den aliphatischen und aromatischen CH-Banden noch zwei charakteristische Banden: eine ziemlich intensive und stark verbreiterte bei 3.020 cm^{-1} und eine schmalere und nicht so intensive bei 2.597 cm^{-1} .

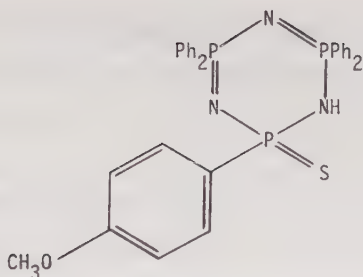
Verbindung XXII b weist im ^1H -NMR-Spektrum neben den Signalen der Phenylprotonen und dem des NH-Protons bei 4,96 (bei 180° ; vgl. Tabelle 14) noch das Signal der P-Methylgruppe bei 2,05 als verbreitertes Dublett auf, mit $J_{\text{PCH}} = 15,0\text{ Hz}$ und der geschätzten Kopplung $J_{\text{PNPCH}} \approx 0,7\text{ Hz}$.

Beim Vermessen des ^{31}P -NMR-Spektrums wurde wie mit Verbindung XXII a verfahren. Bei ca. 150° waren wiederum 2 Signale im Verhältnis 1:2 bei -49,5 und -16,2 ppm zu erkennen. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur (ca. 50° , s.o.) drei Signale im Verhältnis 1:1:1 bei -49,5, -19,2 und -13,5 ppm. Das Signal bei -49,5 ppm ist das des 2-ständigen Phosphors, das Signal bei -16,2 ppm (bei 150°) bzw. die Signale bei -19,2 und -13,5 ppm sind den Phosphorkernen in 4- und 6-Stellung zuzuordnen. Hier gelten die gleichen Überlegungen wie im Falle der Verbindung XXII a. Auch hier erfolgt bei hoher Temperatur rascher Austausch unter den Ringstickstoffatomen, der im Zeitmittel zur Äquivalenz der beiden Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung führt und die bei tieferer Temperatur getrennten beiden Signale bei -16,2 ppm zusammenfallen läßt.

Auch das Lösen in Pyridin hat gleiche Folgen wie bei Verbindung XXII a. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei Umgebungstemperatur hier ebenfalls nur zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -50,1 und -18,3 ppm (s. Tabelle 14), was auch in diesem Falle auf einen raschen Austausch hinweist.

Das IR-Spektrum von XXII weist oberhalb von 2.500 cm^{-1} ebenfalls zwei charakteristische Banden bei 2.985 cm^{-1} (breit, intensiv) und 2.600 cm^{-1} (schmäler, nicht so intensiv) auf.

In Anbetracht der gut übereinstimmenden Ergebnisse von Verbindung XXII a und b wurde das ^{31}P -NMR-Spektrum der entsprechenden anisyl-substituierten Verbindung XXII c



XXII c

in Nitrobenzol neu vermessen. Schmidpeter und Weingand (198) fanden nämlich in dem in Methylenchlorid vermessenen Spektrum nur zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -45,8 ppm und -21,6 ppm, was zunächst nur auf die Äquivalenz der 4- und 6-ständigen Phosphorkerne hinweist. Aus dem Verschiebungsgang der Signale insbesondere des 4- und 6-ständigen Phosphors bei S-Methylierung wurde damals gefolgert, daß ebenfalls die (das Proton rasch austauschende) Cyclotri(phosphaza)dien-thion-Form a vorliegen muß.

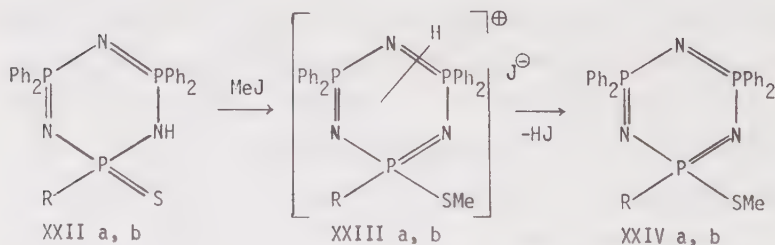
Beim Vermessen der recht schwerlöslichen Verbindung in Nitrobenzol wurde genauso wie bei Verbindungen XXII a und XXII b verfahren. Nach Aufkochen der Lösung und sofortigem Vermessen treten im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei -46,1 und -18,2 ppm auf. Läßt man die Probe auf Umgebungstemperatur (50°) abkühlen, so entstehen aus dem Signal der relativen Intensität 2 bei -18,2 ppm, das dem Phosphor in 4- und 6-Stellung zuzuordnen ist (vgl. 198), wiederum allmählich zwei Signale, die bei der Endtemperatur von ca. 50° bei -21,2 und -15,2 ppm er-

scheinen. Das arithmetische Mittel dieser beiden Verschiebungswerte entspricht dem Wert des einzelnen Signals bei hoher Temperatur (-19,2 ppm; s. Tabelle 14).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der in Pyridin gelösten Substanz zeigt wieder nur zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -45,6 und -18,8 ppm. Wie im Fall der Verbindung XXII a und XXIIb ergibt sich aus den Meßdaten auch für die Verbindung XXII c eindeutig das Vorliegen der Cyclotri(phosphaza)dien-Form a.

Die Argumentation von Schmidpeter und Weingand (198), die erkannten, daß bei ihren Meßbedingungen das Proton dieser Verbindung unter den Ringstickstoffatomen ausgetauscht wird, ist hiermit eindeutig belegt, und die Berechtigung, in ähnlich gelagerten Fällen gleichermaßen zu verfahren, ist gegeben (s. Abschnitt 3.6).

3.7.1 Methylierung



XXII, XXIII, XXIV a R = OPh

b R = Me

Die Methylierung der Verbindung XXII a und XXII b mit Methyljodid führt zur S-Methylierung, wie früher auch schon an ähnlichen Verbindungen gefunden (198). Belegt wird dies im ^1H -NMR-Spektrum an dem neu auftretenden Dublett im Methylbereich bei 2,13 (XXIII a) und 2,11 (XXIII b; s. Tabelle 15).

Die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal (s. Tabelle 15), was auf raschen Austausch des nun sehr viel acideren Protons an den Ringstickstoffatomen schließen läßt (vgl. Abschnitt 3.6.3.7).

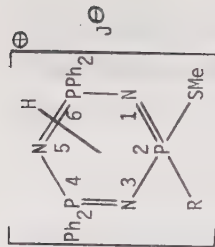
Die Hydrojodide lassen sich sehr leicht deprotonieren. Sie verlieren ihr Proton schon beim Umkristallisieren aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (vgl. 198). Dies ist für die 4- und 6-ständigen Phosphorkerne mit einem Abschirmungsgewinn verbunden. In den Verbindungen XXIV a und XXIV b tritt ihr Signal in den ^{31}P -NMR-Spektren wieder etwa an der Stelle der nicht geschwefelten Ausgangsverbindungen (I a, b) auf, da das den Ring belastende Proton entfernt worden ist (s. Tabelle 15).

Eine Umlagerung von XXIV a und XXIV b, wie dies bei der sauerstoffanalogen Verbindung XVII (vgl. Abschnitt 3.6.2) gefunden wurde, konnte in Nitrobenzol bei 200° mit oder ohne Katalysator (Methyljodid) innerhalb von 15 Stunden nicht festgestellt werden (vgl. Abschnitt 3.3).

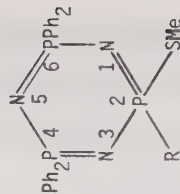


Tabelle 15

¹H-NMR-Daten der Cyclophosphazene XXIII a, b und XXIV a, b



XXIII a, b



XXIV a, b

¹H-NMR

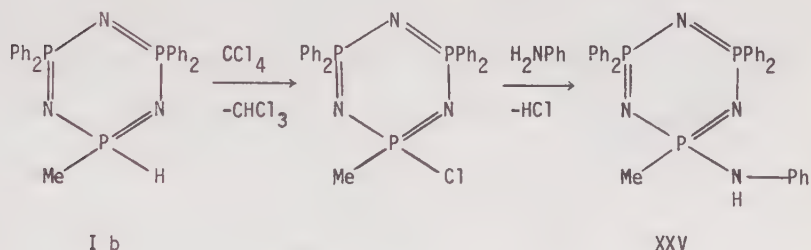
³¹P-NMR

Verbindung	P-CH ₃			S-CH ₃		C ₆ H ₅	P (2)	P (4, 6)
	δ	Multiplizität	J _{PCH}	J _{PNPCH}	Multiplizität			
XXIIIa (R=OPh)								
XXIIIb (R=Me)	2,41	2·3	15,5	1,4	2	7,10-8,40	-30,7	-22,5
XXIV a (R=OPh)					2	7,30-8,40	-47,1	-20,2
XXIV b (R=Me)	1,87	2·3	15,9	2,1	2	6,90-8,20	-30,9	-15,2
					2	7,00-8,00	-38,6	-14,1

Lösungsmittel: Methylchlorid

3.8 2-Amino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)e

Analog der an Verbindung Ib durchgeführten Halogenierungen und der sich anschließenden Umsetzungen mit Ammoniak, Methylamin und Dimethylamin zu den entsprechenden Aminocyclophosphazenen (148) wurde die Einführung einer Anilino-Gruppe vorgenommen (Versuch 43).



Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sind in Tabelle 16 zusammengefaßt. Die ausgesprochen starke Verschiebung des Signals der Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung in Verbindung XXV zu tieferen Feldstärken (-18,8 ppm) in den Bereich, der bei den entsprechenden chalcogenierten Cyclophosphazenen gefunden wird (s. Abschnitt 3.6 und 3.7), legt die Vermutung nahe, daß ein hier denkbare Gleichgewicht

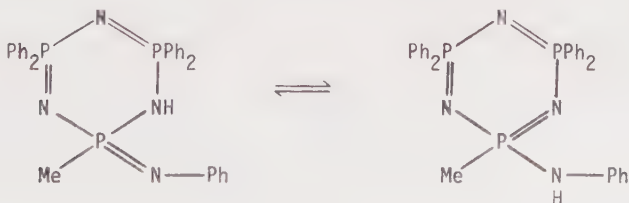
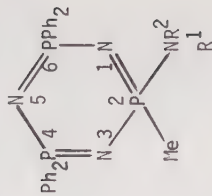


Tabelle 16

NMR-Daten der Cyclootri(phosphazen)e XXV - XXVIII

 $^1\text{H-NMR}$ $^{31}\text{P-NMR}$

R^1	R^2	P-CH_3			N-CH_3			N-CH_2-		C_6H_5	P (2)	P (4,6)
		δ	Multi- plizi- tät	J_{PCH}	J_{PNPCH}	δ	Multi- plizi- tät	J_{PNCH}	Multi- plizi- tät	J_{PNPCH}	δ	δ
H	C_6H_5 (XXV) a)	2,06	2	16,5	0,8 b)					6,50- 8,30	-16,7	-18,8
CH_3	C_6H_5 (XXVI) c)	1,84	2	16,4	0,8 b)	2,98	2	11,5		6,80- 8,10	-23,8	-18,8
H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XXVII) a)	1,55	2·3	16,2	1,2				2	6,90- 8,20	-22,0	-14,4
CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XXVIII) a)	1,58	2·3	15,5	1,3	2,42	2	11,3	2	7,8	-26,6	-14,3

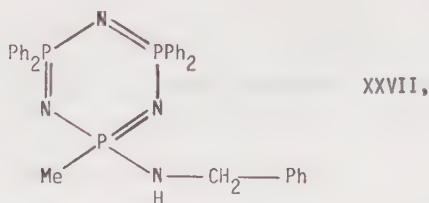
a) in Methylenchlorid

b) aus der Linienbreite geschätzt

c) in Chloroform

überwiegend auf der linken Seite liegen könnte, verbunden mit einem raschen Protonenaustausch an den Ringstickstoffatomen.

Führt man die Umsetzung jedoch anstelle von Anilin mit Methylanilin durch, ersetzt also formal das Proton durch eine Methylgruppe (Versuch 44), so erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung XXVI das Signal des 4- und 6-ständigen Phosphors in seiner Lage unverändert im Vergleich zu Verbindung XXV (s. Tabelle 16). Daß die Methylgruppe sich am exocyclischen Stickstoff befindet, wird durch das im ^1H -NMR-Spektrum auftretende Dublett im N-Methylbereich bei 2,98 mit $J_{\text{PNCH}} = 11,5 \text{ Hz}$ belegt. Die außerordentlich große Downfield-Verschiebung des Phosphors in 4- und 6-Stellung wird offenbar von dem Aminophenylring bewirkt, da sie bei den entsprechenden anderen Aminocyclophosphazenen (148) nicht beobachtet wird. Trennt man den N-Phenylring durch Zwischenschalten einer Methylengruppe vom Aminostickstoff, wie bei der entsprechenden Benzylaminoverbindung (Versuch 45)

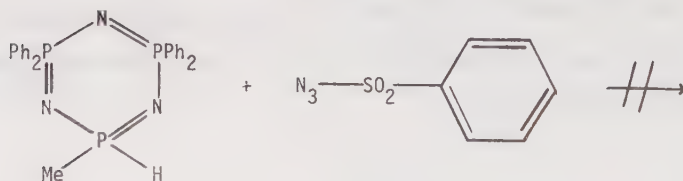
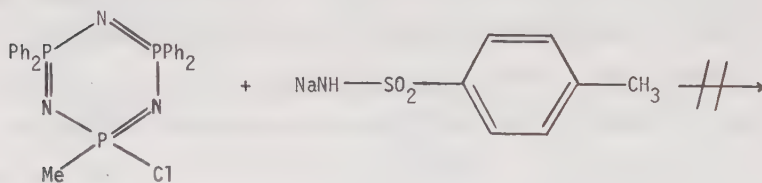


so erscheint das Signal der Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung zu gewohnten Feldstärken (-14,4 ppm; s. Tabelle 16).

Eine weitere Einführung einer Methylgruppe am exocyclischen Aminostick-

stoff (Versuch 46; Verbindung XXVIII) ändert daran erwartungsgemäß nichts (s. Tabelle 16). Das angesprochene Gleichgewicht dürfte also vollkommen auf der rechten Seite liegen. Der exocyclische Stickstoff ist im Vergleich zum Phosphazenstickstoff der basischere.

Versuche, Aminoreste mit elektronegativeren Resten einzuführen, schlugen fehl.



Es erfolgte keine Umsetzung (Versuch 47, 48).

4 1,3-Chelatbildung

4.1 Einleitung

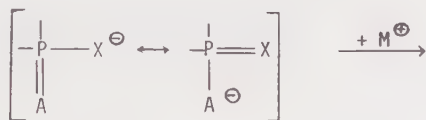
Im vorangegangenen Kapitel war das Gleichgewicht

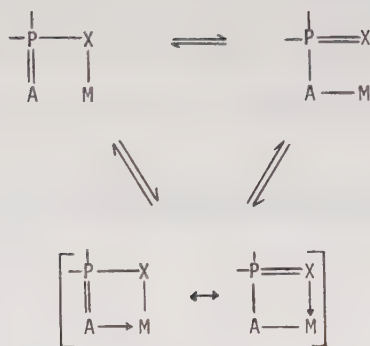


für $Y = H$, Alkyl behandelt worden.

Für $Y = \text{Metall}$ ergeben sich ganz ähnliche Verhältnisse, die nur noch durch die Tatsache modifiziert werden, daß - anders, als z.B. bei einem Alkylrest - ein Metall mehrere Koordinationsstellen haben kann.

Neben der auch denkbaren Triadentautomerie tritt hier noch eine neue Variante auf. Es entstehen Vierring-Chelate, bei denen die 1,3-Tautomerie zur 1,3-Vierringchelatbildung entartet, wenn das Metall zweifach koordiniert (vgl. Abschnitt 1).

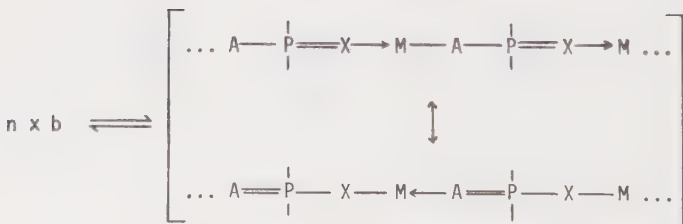
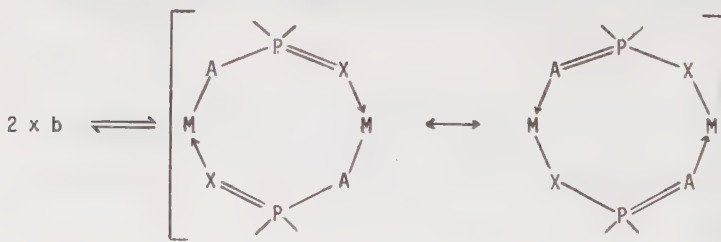




b

M = Metall

In diesem Falle betätigt sich das Anion a als zweizähniger Ligand. Daneben kann es jedoch auch als zweizähniger Brückenligand auftreten. Es bilden sich dann di- und polymere Strukturen aus:



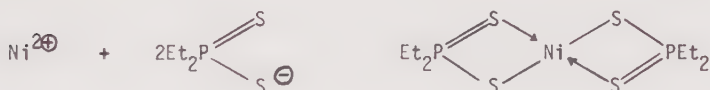
Für A und X stehen folgende Kombinationen zur Diskussion:

A: 0 0 0 0 S S S

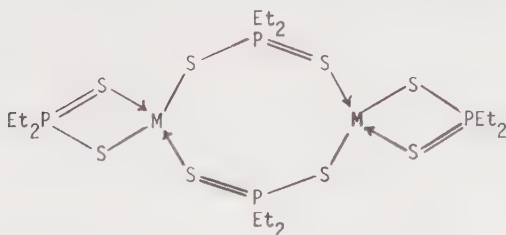
X: 0 S Se NZ S Se NZ

Lit.: (207) (207) (207) (208) (207) (207) (209)

Ob und in welchem Maße mono-, di- oder polymere Strukturen auftreten, hängt sowohl vom Metall selbst als auch von den organischen Resten am Phosphor ab. Die Strukturabhängigkeit vom Metall sei am folgenden Beispiel des Dithiophosphinat-Anions als Ligand erläutert. Mit Ni(II)-Salzen entsteht ein Komplex, der Vierringchelat-Struktur besitzt (210),

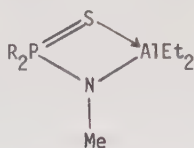


während die Umsetzung mit Co(II)- und Zn(II)-Salzen zu Verbindungen führen, in denen sich das Diäthylidithiophosphinat-Anion sowohl als zweizähliger Chelatligand als auch als Brückenligand betätigt (211):



M = Zn, Co

Die Strukturabhängigkeit von den Resten R am Phosphor zeigt sich in den Diäthylaluminium-Verbindungen der Thiophosphorsäureamide. Sie liegen dann monomer vor, wenn die Reste R am Phosphor Methoxy-, Äthoxy- und Dimethylaminogruppen sind (208).

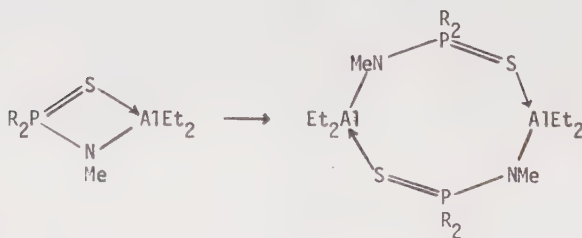


R = OMe

OEt

NMe₂

Mit zunehmender Sperrigkeit von R wird die Dimerisierung begünstigt (208).



R = i-OPr

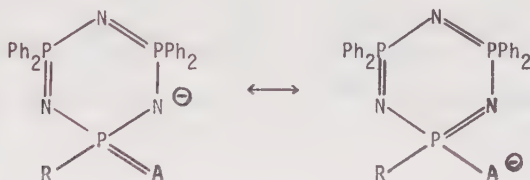
i-OBu

i-OAm

NEt₂

Das Nickel(II) bildet allderdings bis auf eine Ausnahme (212) mit Di-thiophosphinaten und -phosphaten - unabhängig von der Natur der Reste am Phosphor - ausschließlich Vierringchelate (207) mit einer NiS_4 -planar-Struktur. Dies dürfte ebenfalls für die noch stärker zu Planar-komplexen neigenden d^8 -Metalle Palladium und Platin der Fall sein (207, 213).

Mit den in Abschnitt 3.6 und 3.7 vorgestellten chalkogenierten Cyclo-tri(phosphazen)en, d.h. deren Anionen, stehen für A und X die Kom-binationen $A = O, X = NZ$ und $A = S, X = NZ$ zur Verfügung,



$A = O, S$

und derGedanke liegt nahe, hier mit geeigneten Übergangsmetallsalzen zu experimentieren, um zu analogen Komplexen zu gelangen.

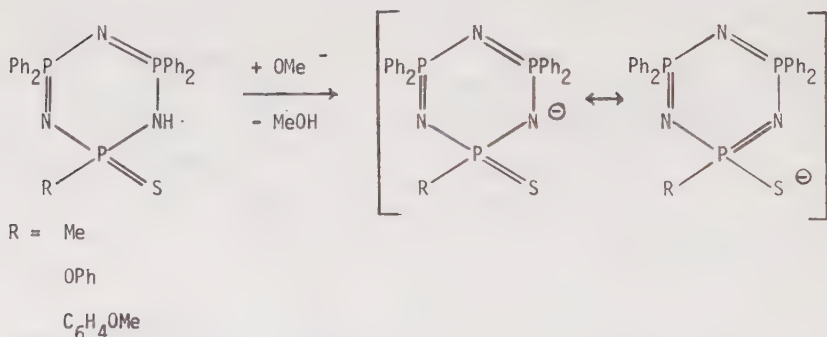
4.2 Versuche mit 2-Oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-tri-(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienen

Versuche mit den Verbindungen XVa und XV b scheiterten schon aufgrund ihrer ausgesprochenen Schwerlöslichkeit (vgl. Abschnitt 3.6) an dem

Bemühen, sie anionisch, d.h. in einer Base zu lösen. Es war dies weder in Methanol/Methanolat-Lösung noch in Aminbasen möglich.

4.3 Umsetzung mit 4,4,6,6-Tetraphenyl-2-thioxocyclotri- (λ^5 -phosphaza)-3,5-dienen

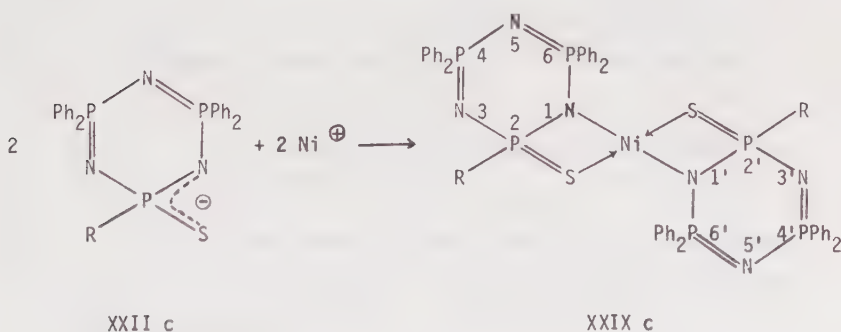
Die Schwefelverbindungen XXII a, XXII b und XXII c (vgl. Abschnitt 3.7) lösen sich außerordentlich leicht in Methanol, in dem in äquimolarer Menge Natriummethanolat gelöst ist.



Zugabe der halben molaren Menge von methanolischer Nickeldichlorid-Lösung ergaben augenblicklich, je nach der Beschaffenheit von R, violette ($\text{R} = \text{Me}$), lavendelblaue ($\text{R} = \text{OPh}$) oder türkisfarbene ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$) feinkristalline Niederschläge. Diese Produkte sind ausgesprochen schwerlöslich; sie lassen sich aus Nitrobenzol umkristallisieren, wobei die Löslichkeit in der Reihe $\text{R} = \text{Me} < \text{OPh} < \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ zunimmt.

Im letzteren Falle war es daher auch möglich, das ^{31}P -NMR-Spektrum zu vermessen (s. Tabelle 17). Es zeigt drei Signale im Verhältnis 1:1:1 bei -60,6; -26,6 und -16,5 ppm. Dies zeigt für die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung Nichtäquivalenz an, wie dies bereits bei den Oxo- und Thioxocyclophosphazenen gefunden worden ist (vgl. Abschnitt 3.6 und 3.7). Im Vergleich zu den ^{31}P -Verschiebungswerten der Ausgangsverbindung XXII c (-45,2 ppm, -21,2 ppm, -15,2 ppm, vgl. Tabelle 14 in Abschnitt 3.7) liegen alle drei Signale zu tieferem Feld. Besonders groß ist der am 2- und 6-ständigen Phosphor beobachtete Abschirmungsverlust (-15,4 bzw. -5,4 ppm), während der 4-Phosphor nur geringfügig entschirmt worden ist (-1,3 ppm).

Dies weist auf eine Koordination sowohl des Schwefels als auch des 1-Stickstoffs hin, wie man es im Falle eines entstandenen Vierringchelats erwarten würde:



An die Struktur eines solchen Vierringchelat-Komplexes sind drei Forderungen zu stellen:

1. Das Nickel muß, wie bisher an den Nickel(II)-Vierringchelaten gefunden (207; Ausnahme 212) planar umgeben sein, d.h. es muß in der N(1)-S-N(1')-S'-Ebene liegen.
2. Da bisher bei allen Strukturuntersuchungen sowohl an protonierten und methylierten Cyclophosphazenen als auch an Cyclophosphazen-Komplexen gefunden wurde, daß der dreifach koordinierte Stickstoff sp^2 -hybridisiert ist, der elektrophil eingetretene Rest also in der PNP-Ebene liegt (214 - 216, 151, 152), sollte dies auch für den vorliegenden Fall zu erwarten sein. Das Nickel muß also auch in der P(2)-N(1)-P(6)-bzw. P(2')-N(1')-P(6')-Ebene liegen.
3. Da bei allen Nickel(II)-dithiophosphat- und -phosphinat-Chelatkomplexen gefunden wurde, daß die Ni-S-P-S-Vierringe eben oder nahezu eben sind, was sich aus der Summe der Bindungswinkel ($359,9 - 360^\circ$) ergibt (221 - 226), ist zu erwarten, daß die Vierringe Ni-S-P(2)-N(1) und Ni-S'-P(2')-N(1') ebenfalls eben sind.

Modellbetrachtungen zeigen, daß unter strenger Beachtung dieser drei Forderungen ein solches Chelat nicht konstruierbar ist. Erste Ergebnisse einer noch in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalyse (217) der Verbindung XXIX a ($R = Me$) zeigen jedoch, daß ein Vierringchelatkomplex entstanden ist. Abbild 6 zeigt das Grundgerüst der Verbindung XXIX a mit den

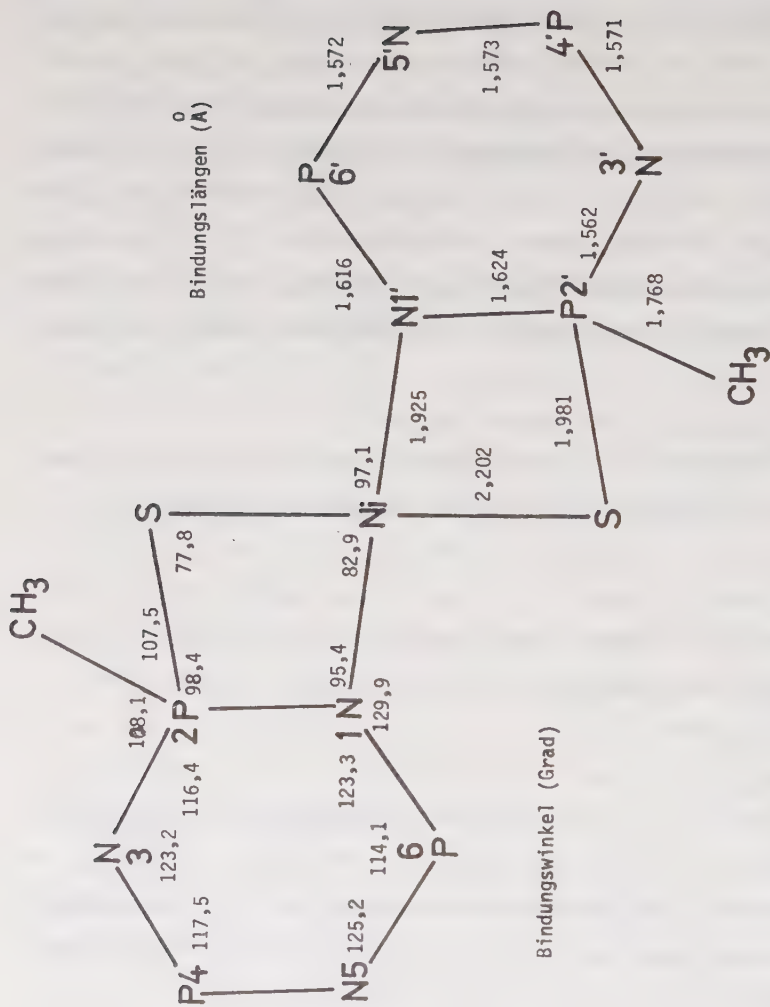
Bindungswinkeln und -längen. Die Phenylringe sind der Einfachheit halber weggelassen worden. Die Cyclophosphazen-Ringe sind praktisch eben. P(2) bzw. P(2') ist verzerrt-tetraedrisch von Me, N(1), N(3) und S (bzw. Me', N(1'), N(3') und S') umgeben. Das bedeutet, daß jeweils die eine Cyclophosphazen-Ebene und die Ebene S-P(2)-N(1) [bzw. S'-P(2')-N(1')] einen Winkel $\neq 180^\circ$ bilden. Der Ni-S-P(2)-N(1)- [bzw. Ni-S'-P(2')-N(1')-] Vierring ist nicht eben, sondern um die N(1)-S- [bzw. N(1')-S'-] Verbindungslinie gefaltet. Dies läßt sich aus der Tatsache schließen, daß die Summe der angegebenen Bindungswinkel in den Vierringen kleiner als 360° ($354,6^\circ$) ist.

Der Stickstoff erreicht nicht völlige planare Umgebung, denn die Summe seiner Bindungswinkel ist ebenfalls kleiner als 360° ($358,6^\circ$).

Das Nickel ist dagegen, wie gefordert, planar umgeben, denn die Summe seiner Bindungswinkel beträgt genau 360° . Wie bei anderen Ni(II)-Vierringchelaten gefunden (218), ist seine Umgebung jedoch nicht quadratisch (s. Abbild 6).

Es zeigt sich also, daß von den drei oben genannten Forderungen nur die erste erfüllt ist. In den beiden anderen Fällen ist die Abweichung, insbesondere von der dritten Forderung, signifikant. Es ist bemerkenswert, daß die Bildung eines Vierringchelates unter so starken Verzerrungen möglich ist.

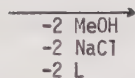
Außer Ni(II)chlorid wurden auch Pd(II)- und Pt(II)chlorid (als Diacetonitril- bzw. Dibenzonitrilkomplex) umgesetzt.



2 x XXII a,b,c

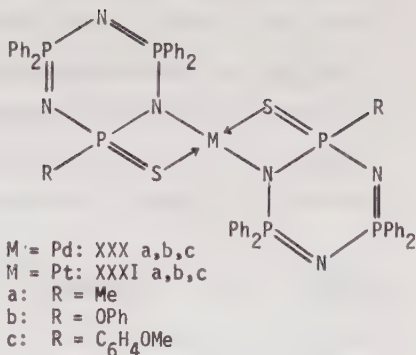
+ L_2MC1_2

+ 2 NaOMe



L = CH_3CN ; M = Pd

L = $PhCN$; M = Pt



Die Löslichkeit der kristallinen Komplexe nimmt neben der Reihe $R = Me < OPh < C_6H_4OMe$ (s.o.) auch in der Reihe der Metalle $Ni < Pd < Pt$ zu, so daß von den Verbindungen XXIX a, XXX a und XXXI a ($R = Me$) nur von XXXI a ($M = Pt$) ein ^{31}P -NMR-Spektrum erhalten werden konnte (s. Tabelle 17). Die gefundenen ^{31}P -NMR-Ergebnisse entsprechen denen des Nickel-Komplexes XXIX c, und die sich daraus ergebenden Folgerungen sind die gleichen; die Struktur dürfte in allen Fällen die gleiche wie die von Verbindung XXIX sein.

Eine Ausnahme bildet Verbindung XXXI c ($R = C_6H_4OMe$ und $M = Pt$). Sie fällt ölig an, und es gelingt nicht, Kristalle zu erhalten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -35,5 und -14,3 ppm. Da die Phosphorkerne in 4- und 6-Stellung hier isochron sind und ihre Verschiebung die gleiche ist wie in den S-Methylcyclo-tri(phosphazen)en (vgl. Abschnitt 3.7.1 und (198)), kann Koordination des Ringstickstoffs nicht eingetreten und damit kein Chelat entstanden sein.

Ähnliche Ergebnisse wie bei Verbindung XXXI c erhält man, wenn man die Gruppe der d^8 -Metalle verläßt. Umsetzungen mit Zink(II)- und Chrom(III)-Salzen mit Verbindung XXII b ($R = Me$) führten nicht zu Chelaten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Zink-Verbindung erscheinen zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei -39,8 und -14,1 ppm, das der Chrom-Verbindung enthält ebenfalls zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -26,6 und -8,6 ppm.

Vergleicht man die ^{31}P -Verschiebungswerte der Verbindungsreihen XXIV a, b, c, XXII a, b, c (s. Abschnitt 3.7) und XXIX/XXX/XXXI a, b, c miteinander (s. Tabelle 17), so fällt folgender Verschiebungsgang auf:

Der Übergang von XXIV a, b, c (S-Koordination, vgl. Abschnitt 3.7.1) nach XXII a, b, c (N (1)-Koordination, vgl. Abschnitt 3.7) ist für P (2) mit einem Abschirmungsverlust verbunden. P (4) und P (6) geben infolge der nun gestörten Ringsymmetrie zwei Signale, deren mittlerer Verschiebungswert ebenfalls zu niederen Feldstärken liegt.

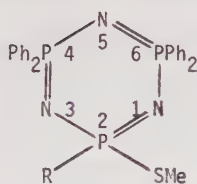
Das Entstehen der Vierringchelate XXIX, XXX, XXXI (S- und N (1)-Koordination) ist dann für P (2), P (4) und P (6) nur noch mit einer geringfügigen Entschirmung verbunden. Eine Ausnahme bildet das Spektrum des Nickel-Komplexes XXIX c, in dem die Signale aller drei Phosphorkerne besonders stark zu tieferem Feld verschoben sind.

Tabelle 17

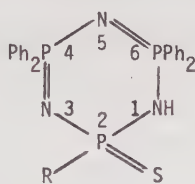
Vergleichende Übersicht der ^{31}P -Verschiebungen der Verbindungen

XXIV a, b, c; XXII a, b, c; XXIX c; XXX b, c; XXXI a, b; XXXI c;

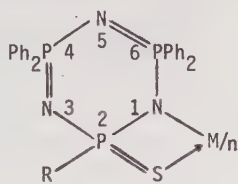
XXXII; XXXIII.



XXIV a, b, c



XXII a, b, c



n=2: XXIX c; XXX b, c;

XXXI a, b;

XXXI c; XXXII

n=3: XXXIII

Verbindung	δP (2)	δP (4)	δP (6)	
XXIV b (R = Me)	-38,6		-14,1	
XXII b (R = Me)	-49,5	-19,2	(-16,4)	-13,5
XXXI a (R = Me; M = Pt)	-57,9	-27,1	(-18,1)	- 9,1
XXIV a (R = OPh)	-30,9		-15,2	
XXII a (R = OPh)	-44,3	-22,6	(-19,2)	-15,7
XXX b (R = OPh; M = Pd)	-49,0	-27,9	(-19,9)	-11,9
XXXI b (R = OPh; M = Pt)	-52,9	-28,1	(-19,3)	-10,4

Fortsetzung Tabelle 17

Verbindung	δP (2)	δP (4)	δP (6)
XXIV c (R = C ₆ H ₄ OMe; 198)	-27,0		-14,1
XXII c (R = C ₆ H ₄ OMe)	-45,2	-21,2	(-18,2) -15,2
XXIX c (R = C ₆ H ₄ OMe; M = Ni)	-60,6	-26,6	(-21,6) -16,5
XXX c (R = C ₆ H ₄ OMe; M = Pd)	-48,7	-26,2	(-18,6) -10,9
XXXI c (R = C ₆ H ₄ OMe; M = Pt)	-35,5		-14,3
XXXII (R = Me; M = Zn)	-39,8		-14,1
XXXIII (R = Me; M = Cr)	-26,6		- 8,6

Die in Klammern gesetzten Werte sind die errechneten Mittelwerte der Verschiebungen von P (4) und P (6).

5 Experimenteller Teil

5.1 Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen ermittelt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden im offenen Röhrchen bestimmt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem PERKIN-ELMER-IR-Photometer Modell 21. Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem VARIAN A60A-Gerät, die ^{31}P -NMR-Spektren an einem VARIAN HA100-Gerät vermessen, die hochaufgelösten ^{31}P -NMR-Spektren als PFT-NMR-Spektren an einem BRUKER-Gerät des Typs HX90.

5.2 Lösungsmittel

Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Aceton und Benzol waren getrocknet:

Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Benzol einmal über eine Molekularsiebsäule (Merck, $\overset{\text{O}}{\text{4 \AA}}$; Aceton: Merck, $\overset{\text{O}}{\text{3 \AA}}$); Acetonitril durch zehnstündiges Rückflußkochen über P_2O_5 und anschließende Destillation.

5.3 Versuche

Bei den Umsetzungen, bei denen keine Ausbeuten angegeben sind, wurde der Reaktionsverlauf mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Umsetzungen waren in diesen Fällen quantitativ.

Versuch 1: 2-Deutero-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phospha-zen) (II)

460 mg (1 mmol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ und 330 mg (10 mmol) CH_3OD (Merck; 99%) in 1 ml CDCl_3 wurden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die Lösung bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit der gleichen Menge CH_3OD und CDCl_3 versetzt. Nach weiteren 24 Stunden war der Austausch fast vollständig (95%).

IR: charakteristische Bande: $\nu_{\text{PD}} = 1.690 \text{ cm}^{-1}$

Versuch 2: 2-Dimethyl-hydroxymethyl-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-tri(λ^5 -phospha-zen) (V)

1,00 g (2,18 mmol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ und 2 ml Aceton in 4 ml CH_2Cl_2 wurden 60 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Einengen der Lösung und Überschichten mit Äther ergaben innerhalb 24 Stunden farblose Kristalle die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden. Schmelzpunkt $171 - 172^\circ$.

$C_{28}H_{30}N_3OP_3$ (517,5)

Ber. C 64,99 H 5,84 N 8,12

Gef. C 64,39 H 5,31 N 8,03

Versuch 3 - 7: 2-Methyl-2-phenylhydroxymethyl-4,4,6,6-tetraphenyl-
cyclotri(λ^5 -phosphazen) (VI a)

2-Methyl-2-(4-methylphenyl)hydroxymethyl-4,4,6,6-
tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VI b)

2-(4-Chlorphenyl)hydroxymethyl-2-methyl-4,4,6,6-tetra-
phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VI c)

2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydroxymethyl-4,4,6,6-tetra-
phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VI d)

2-Methyl-2-(2-nitrophenyl)hydroxymethyl-4,4,6,6-tetra-
phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VI e)

1,00 g (2,18 mmol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 2,40 mmol des jeweiligen Aldehyds
(PhCHO: 0,25 g; p- $CH_3C_6H_4CHO$: 0,29 g; p- $Cl-C_6H_4CHO$: 0,34 g; p- NO_2-
 C_6H_4CHO : 0,36 g; o- $NO_2C_6H_4CHO$: 0,36 g) in 7 ml CH_2Cl_2 wurden drei Tage
bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres
Volumens eingeeengt, das innerhalb von 24 Stunden kristallin ausgefallene
Produkt abgesaugt und mit Äther gewaschen.

VI a: farblose Kristalle vom Schmp. 146 - 147°.

$C_{33}H_{30}N_3OP_3$ (565,5)

Ber. C 67,95 H 5,34 N 7,42

Gef. C 67,96 H 5,16 N 7,31

VI b: farblose Kristalle vom Schmp. 146°

$C_{33}H_{32}N_3OP_3$ (579,6)	Ber.	C 68,37	H 5,65	N 7,24
	Gef.	C 68,07	H 5,56	N 7,17

VI c: farblose Kristalle vom Schmp. 155°

$C_{32}H_{29}N_3OP_3Cl$ (600,0)	Ber.	C 64,03	H 4,87	N 7,00
	Gef.	C 63,73	H 5,02	N 6,86

VI d: schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 164°

$C_{32}H_{29}N_4O_3P_3$ (610,5)	Ber.	C 62,92	H 4,78	N 9,17
	Gef.	C 62,95	H 4,82	N 8,99

VI e: hellgelbe Kristalle vom Schmp. 152°

$C_{32}H_{29}N_4O_3P_3$ (610,5)	Ber.	C 62,92	H 4,78	N 9,17
	Gef.	C 63,02	H 4,93	N 9,19

Versuch 8: 2-Acetylmethyl-hydroxymethyl-2-methyl-4,4,6,6-tetra-phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VII a)

1,00 g (2,18 mmol) $MePh(NPh_2P)_2N$ und 0,21 g (2,40 mmol) Diacetyl wurden in 7 ml CH_2Cl_2 zwölf Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die

Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, das innerhalb von vierundzwanzig Stunden kristallin ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Äther gewaschen, um anhaftendes Diacetyl zu entfernen, und nochmals aus 4 ml Methylenchlorid umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 179⁰.

$C_{29}H_{30}N_3O_2P_3$ (545,5)

Ber. C 63,84 H 5,54 N 7,70

Gef. C 62,19 H 5,45 N 7,58

IR-Spektrum: charakteristische OH-Bande bei 3.305 cm^{-1}

Versuch 9: 2-Benzoylphenyl-hydroxymethyl-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VII b)

690 mg (1,5 mMol) MePH(NPh₂P)₂N und 360 mg (1,7 mMol) Benzil wurden in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach 6 Stunden war die Reaktion vollständig. Eindampfen der Lösung, Aufnahme des Rückstandes 1 ml CH₂Cl₂ und Überschichten mit ca. 1 ml Pentan ergaben schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 129 - 130⁰.

$C_{39}H_{34}N_3O_2P_3$ (669,7)

Ber. C 69,93 H 5,11 N 6,27

Gef. C 69,75 H 5,04 N 6,07

Versuch 10: 2-(4-Hydroxyphenoxy)-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (VIII)

1,00 g (2,18 mMol) MePH(NPh₂P)₂N und 0,26 g (2,40 mMol) p-Benzochinon

wurden in 7 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde eingedampft und der anfänglich schwarz-braune Rückstand zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz wurde nicht rein erhalten (schwach rosa).

Versuch 11: 2-Methyl-2-(N-methylthiocarbamoyl)-4,4,6,6-tetra-phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (IX a)

1,50 g (3,26 mmol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ und 3,00 g (41,0 mmol) CH_3NCS wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach zwölf Stunden Rückfluß war die Umsetzung vollständig. Die Lösung wurde auf das halbe Volumen eingeeengt, das innerhalb von vierundzwanzig Stunden ausgefallene kristalline Produkt abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Das isolierte Produkt ist in CH_2Cl_2 schwer löslich. Farblose Kristalle vom Schmp. 222° .

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{P}_3\text{S}$ (532,5)

Ber. C 60,87 H 5,11 N 10,52

Gef. C 60,57 H 4,94 N 10,36

Versuch 12: 2-Methyl-2-(N-phenylthiocarbamoyl)-4,4,6,6-tetra-phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (IX b)

1,50 g (3,26 mmol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ und 2,7 g (20 mmol) PhNCS wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach sechs Stunden Rückfluß war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde zur Hälfte eingeeengt, die innerhalb von 24 Stunden kristallin ausgefallene Substanz abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Tiefgelbe Kristalle vom Schmp. 164° .

$C_{32}H_{29}N_4P_3S$ (594,6)	Ber.	C 64,61	H 4,91	N 9,42
	Gef.	C 64,34	H 4,82	N 9,26

Versuch 13: Umsetzungsversuch mit Schwefelkohlenstoff

460 mg (1 mMol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 760 mg (10 mMol) CS_2 wurden in 3 ml CH_2Cl_2 60 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es trat keine erkennbare Reaktion ein.

Versuch 14: Umsetzungsversuch mit Diäthylcyanamid

460 mg (1 mMol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 980 mg (10 mMol) Diäthylcyanamid wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 60 Stunden Rückfluß konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Versuch 15, 16: 2-(1,2-Dicarboäthoxyäthyl)-2-methyl-4,4,6,6-tetra-phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (X)

1,00 g (2,18 mMol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 0,82 g (4,80 mMol) a) Fumarsäure-diäthylester bzw. b) Maleinsäurediäthylester wurden in 7 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Reaktion mit dem Fumarsäureester war nach zweieinhalb Tagen, die mit dem Maleinsäureester nach drei Tagen beendet. Die Lösungen wurden bis auf den überschüssigen Ester eingeeengt und das innerhalb von achtundvierzig Stunden auskristallisierte Produkt abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Farblose Kristalle vom Schmp. 122° (a; b); Mischschmp.

beider Produkte 122 °.

$C_{33}H_{36}N_3O_4P_3$ (631,6)	Ber.	C 62,74	H 5,74	N 6,65
	a) Gef.	C 62,08	H 5,62	N 6,51
	b) Gef.	C 62,56	H 5,69	N 6,41

Versuch 17: 2-(2-Nitro-1-phenyläthyl)-2-methyl-4,4,6,6-tetra-phenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (XI)

1,00 g (2,18 mmol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 1,43 g (9,60 mmol) ω -Nitrostyrol wurden in 7 ml CH_2Cl_2 gelöst und vier Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde auf ca. 1 ml eingengt und mit 0,5 ml Äther überschichtet. Nach zwei Tagen war das Produkt auskristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 149 - 150°.

$C_{33}H_{31}N_4O_2P_3$ (608,6)	Ber.	C 65,12	H 5,13	N 9,20
	Gef.	C 65,40	H 5,40	N 9,10

Versuch 18 - 20: Umsetzungsversuche mit Acrylnitril, Crotonnitril und Zimtsäuremethylester

Je 10 mmol Acrylnitril (530 mg), Crotonnitril (670 mg) und Zimtsäuremethylester (1.620 mg) wurden zu je einer Lösung von 460 mg (1 mmol) $MePH(NPh_2P)_2N$ in 2 ml CH_2Cl_2 hinzugefügt. Bei Raumtemperatur konnte innerhalb von sieben Tagen in keinem der drei Fälle eine Reaktion beobachtet werden.

Versuch 21: Dichlorbis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]palladium II (XIII a)
(Erste Darstellungsmethode)

In 25 ml abs. Äthanol wurden 920 mg (2 mmol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit 178 mg (1 mmol) PdCl_2 versetzt und zwei Tage intensiv gerührt. Die anfangs durch die Farbe des schwerlöslichen Palladiumchlorids rotbraune Suspension hellte sich immer mehr auf, bis sie hellgelb war. Der entstandene feinkristalline, schwach gelbe Niederschlag wurde abgenutscht, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 960 mg (88 %). Schmp: $267 - 268^\circ$ (Zersetzung)

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_2\text{Pd}$ (1.096,1)	Ber.	C 54,77	H 4,41	N 7,66
	Gef.	C 54,34	H 4,38	N 7,37

Versuch 22: Verbindung XIII a (Zweite Darstellungsmethode)

20 ml CH_3CN wurden mit 178 mg (1 mmol) PdCl_2 versetzt und 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei löste sich das PdCl_2 unter Bildung des Komplexes $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$. Zur heißen Lösung wurden unter kräftigem Rühren 920 mg (2 mmol) festes $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ gegeben, das sich sofort löste. In kurzer Zeit fielen hellgelbe Kristalle aus, die nach dem Abkühlen der Lösung abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute: 1,00 g (92 %). Schmp: $267 - 268^\circ$ (Zersetzung)

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_2\text{Pd}$ (1.096,1)	Ber.	C 54,77	H 4,41	N 7,66
	Gef.	C 53,95	H 4,70	N 7,69

Versuch 23: Dibrombis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]palladiumII (XIII b)

1,2 g (10 mMol) KBr wurden in einer Lösung von 550 mg (0,5 mMol) der Verbindung XIII a in 10 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und 24 Stunden gerührt. Das Kaliumsalz wurde abfiltriert und die klare Lösung mit ca. 3 ml Äther versetzt. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 580 mg (98 %)

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{Br}_2\text{Pd}$ (1.185,0)	Ber.	C 50,67	H 4,08	N 7,09
	Gef.	C 50,94	H 3,92	N 7,04

Versuch 24: Dichlorbis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]platinII (XIV a)
(Erste Darstellungsmethode)

Einer siedenden Lösung von 920 mg (2 mMol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ in 45 ml Alkohol (ca. 90 %) wurde eine Lösung von 415 mg (1 mMol) K_2PtCl_4 in 10 ml Wasser rasch hinzugetropft. Die rote Farbe der K_2PtCl_4 -Lösung verschwand sofort. Beim Einengen des Reaktionsgemisches fiel das Produkt schlagartig aus. Es wurde abgenutscht und aus 5 ml Anisol umkristallisiert. Ausbeute 1,13 g (95 %). Farblose Kristalle vom Schmp. 279 - 281°.

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_2\text{Pt}$ (1.184,8)	Ber.	C 50,68	H 4,08	N 7,09
	Gef.	C 49,26	H 3,99	N 6,87

Versuch 25: Verbindung XIV a (Zweite Darstellungsmethode)

Eine ca. 100° heiße Lösung von 920 mg (2 mmol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ in 3 ml Anisol wurde mit 472 mg $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (164) versetzt. Es entstand eine klare, hellgelbe Lösung, aus der nach 5 - 10 Minuten Verbindung XIV a auskristallisierte. Nach dem Abkühlen wurden die hellgelben Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 930 mg (79 %) Schmp: 284 - 285°

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_2\text{Pt}$ (1.184,8)	Ber.	C 50,68	H 4,08	N 7,09
	Gef.	C 51,10	H 4,00	N 7,30

Versuch 26: Dibrombis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]platinII (XIV b)

Eine 80° heiße Lösung von 590 mg der Verbindung XIV a in 10 ml Anisol wurde mit 1,2 g KBr versetzt und 10 Stunden im geschlossenen Kolben unter Argonatmosphäre gerührt. Die Aufschlämmung wurde heiß filtriert und das klare Filtrat nach dem Abkühlen mit ca. 3 ml Äther überschichtet. Die über Nacht ausgefallenen, kräftig gelben Kristalle wurden abgenutscht, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 510 mg (86 %) Schmp: 255 - 257°

$\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_6\text{Br}_2\text{Pt}$ (1.273,7)	Ber.	C 47,14	H 3,79	N 6,59
	Gef.	C 47,78	H 4,01	N 6,30

Versuch 27, 28: 2-Oxo-2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dien (XV a) und

2-Methyl-2-oxo-4,4,6,6,-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dien (XV b)

Eine siedende Lösung von 15 mMol des jeweiligen 2-Hydridocyclotri(phos-
phazen)s $\text{RPH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{H}$ [R = OPh (Ia): 8,06 g; R = Me (Ib): 6,90 g] in
einem Liter Methanol wurde unter Rühren portionsweise mit 1,74 g
(11 mMol) KMnO_4 versetzt und 10 Minuten siedend gehalten. Nach Zu-
gabe von 10 ml Wasser wurde das ausgefallene $\text{MnO}(\text{OH})_2$ abfiltriert, das
Filtrat bis auf ca. 15 ml eingeeengt und mit 10 ml Wasser versetzt. Die
entstandene ölige Suspension wurde viermal mit je 100 ml CH_2Cl_2 ex-
trahiert. Nach Vereinigen der CH_2Cl_2 -Phasen wurde das Lösungsmittel
abgezogen, der Rückstand in 200 ml Methanol aufgenommen, die Lösung
filtriert und auf 50 ml eingeeengt. Über Nacht fielen farblose Kris-
talle aus.

XV a: Ausbeute: 5,06 g (61 %). Schmp. 218 - 219⁰

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_3$ (553,5)	Ber.	C 65,07	H 4,73	N 7,59
	Gef.	C 65,30	H 4,80	N 7,55

XV b: Ausbeute: 4,70 g (66 %). Schmp. 257⁰

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}_3$ (475,4)	Ber.	C 63,14	H 5,09	N 8,84
	Gef.	C 63,45	H 5,21	N 8,43

Versuch 29: 2-Methoxy-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen)ium-hexachloroantimonat (XVI)

Eine gerührte Aufschlämmung von 950 mg (2 mmol) der Verbindung XV b in 5 ml CH_2Cl_2 wurde mit 790 mg (2 mmol) $\text{Me}_3\text{OSbCl}_6$ versetzt. Nach kurzer Zeit entstand eine klare Lösung. Dies zeigte eine Reaktion an. Die Lösung wurde eingeeengt und das Produkt NMR-spektroskopisch identifiziert (NMR-Daten: s. Tabelle 10, Abschnitt 3.6.1).

Versuch 30: 2-Methoxy-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen) (XVII)

Die Lösung aus Versuch 29 wurde auf 20 ml mit CH_2Cl_2 verdünnt. Anschließend wurde durch die Lösung Ammoniak geleitet, das augenblicklich ausgefallene NH_4SbCl_6 abfiltriert und die Lösung auf ca. 2 ml eingedampft. Nachdem die ersten Kristalle ausgefallen waren, wurde die Lösung mit einigen Tropfen Petroläther versetzt. Das über Nacht vollständig auskristallisierte Produkt wurde abgenutscht und getrocknet. Ausbeute (Versuch 29, 30): 710 mg (72 %) Farblose Kristalle vom Schmp. 124°

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{OP}_3$ (489,4)

Ber. C 63,80 H 5,35 N 8,58

Gef. C 63,31 H 5,32 N 8,34

Versuch 31: Umlagerungsversuch mit Verbindung XVII

75 mg (ca. 0,15 mMol) in 0,25 ml Nitrobenzol wurden in einem NMR-Röhrchen 15 Stunden lang auf 200⁰ erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur die reine Verbindung XVII.

Versuch 32: 1,2-Dimethyl-2-oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dien (XVIII) und

1,2,3-Trimethyl-2-oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)dienium-jodid (XIX)

Eine Lösung von 1,38 g (2,8 mMol) der Verbindung XVII in 15 ml Toluol wurde mit 0,5 ml Methyljodid versetzt und im geschlossenen Kolben 8 Stunden lang auf 110⁰ erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der kristalline Niederschlag abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Das ¹H-NMR-Spektrum des unter vorsichtigem Erwärmen in Nitrobenzol gelösten Produkts zeigt, daß beide Verbindungen, XVIII und XIX, im Verhältnis 3 : 1 vorliegen (NMR-Daten s. Tabelle 11 in Abschnitt 3.6.2). Gewonnene Substanzmenge: 1,2 g (~81 %)

Versuch 33: Trennung des Gemisches der Verbindungen XVIII und XIX

1,1 g des Gemisches der Verbindungen XVIII und XIX wurden in 10 ml Benzol gegeben. Nach halbstündigem Rühren wurde der unlösliche Teil (XIX) abfiltriert und getrocknet. Ausbeute (Versuch 32, 33): 340 mg (19 %). Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 190 - 191⁰.

$[C_{27}H_{29}N_3OP_3]J$ (631,4)	Ber.	C 51,33	H 4,62	N 6,71
	Gef.	C 51,18	H 4,46	N 6,65

Die Benzollösung wurde auf ca. 2 ml eingeeengt, das über Nacht ausgefallene Produkt (XVIII) abgesaugt und getrocknet. Ausbeute (Versuch 32, 33): 700 mg (51 %). Schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 187°.

$C_{26}H_{26}N_3OP_3$ (489,4)	Ber.	C 63,80	H 5,35	N 8,58
	Gef.	C 63,39	H 5,23	N 8,40

Versuch 34: 1,2,3-Trimethyl-2-oxo-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphaza)dienium-tetraphenylborat (XX)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,32 mMol) der Verbindung XIX in 2 ml Methanol wurde eine Lösung von 130 mg (0,38 mMol) Kalignost in 2 ml Methanol gegeben. Augenblicklich fiel ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgenutscht und getrocknet wurde. Ausbeute 210 mg (79 %). Schmp. 214 - 215°.

$[C_{27}H_{29}N_3OP_3]C_{24}H_{20}B$	Ber.	C 74,36	H 5,99	N 5,10
(823,7)	Gef.	C 73,98	H 5,86	N 5,05

Versuch 35, 36: 2-Methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)yl-
2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)yl-
oxid (XXI a) und

Di [2-methyl-4,4,6,6,-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen)yl] oxid (XXI b)

In einer Lösung von 1 mlol RPH(NPh₂P)₂N (R = OPh: 540 mg; R = Me: 460 mg) und 160 mg (2 mmol) Pyridin in 15 ml CH₂Cl₂ wurden 475 mg (1 mmol) der Verbindung XVb aufgeschlämmt und unter Rühren 160 mg (1 mmol) Brom, gelöst in 15 ml CH₂Cl₂, rasch hinzugegeben. Die Farbe des Broms verschwand sofort an der Eintropfstelle. Das Gemisch wurde im geschlossenen Kolben über Nacht gerührt, von wenigen Partikeln abfiltriert, eingedampft und der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen. Nach Einengen der Lösung auf ca. 3 - 5 ml fielen über Nacht farblose Kristalle aus, die abgenutscht und getrocknet wurden.

XXI a: Ausbeute: 730 mg (72 %). Schmp. 128 - 129°

C ₅₅ H ₄₈ N ₆ O ₂ P ₆ (1.010,9)	Ber.	C 65,33	H 4,78	N 8,31
	Gef.	C 65,50	H 5,04	N 7,97

XXI b: Ausbeute: 720 mg (77 %). Schmp. 208 - 209°

C ₅₀ H ₄₆ N ₆ OP ₆ (932,8)	Ber.	C 64,37	H 4,97	N 9,00
	Gef.	C 64,05	H 4,81	N 8,89

Versuch 37, 38: 2-Phenoxy-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dien (XXII a) und

2-Methyl-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dien (XXII b)

In einer Lösung von 2 mmol $\text{RPH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ (R = OPh: 540 mg; R = Me: 460 mg) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 65 mg (2 mmol) Schwefelblumen aufgeschlämmt. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich der Schwefel löste. Nach etwa 10 Minuten fiel ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus. Nach weiteren 25 Minuten Rückfluß und anschließendem Erkalten der Lösung wurde das Produkt abgenutscht, mit Äther gewaschen und getrocknet.

XXII a: Ausbeute: 1,07 g (94 %). Schmp. 227 - 228 °

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OP}_3\text{S}$ (569,6)	Ber.	C 63,23	H 4,59	N 7,37
	Gef.	C 63,89	H 4,70	N 7,44

XXII b: Ausbeute: 0,91 g (92,5 %). Schmp. 216 °

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}_3\text{S}$ (491,5)	Ber.	C 61,08	H 4,92	N 8,55
	Gef.	C 61,49	H 4,87	N 8,40

Versuch 39, 40: 2-Methylthio-2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen)iumjodid (XXIII a) und

2-Methyl-2-methylthio-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen)iumjodid (XXIII b)

Je 1 mmol der Verbindung XXII a bzw. XXII b (XXII a: 570 mg; XXII b: 490 mg) wurden in je einer Lösung von 3 ml Methyljodid in 10 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, die entstandene klare Lösung eingedampft, der Rückstand getrocknet und NMR-

spektroskopisch identifiziert (NMR-Daten der Verbindungen XXIIIa und XXIIIb s. Tabelle 15, Abschnitt 3.7.1).

Versuch 41, 42: 2-Methylthio-2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen) (XXIII a) und

2-Methyl-2-methylthio-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen) (XXIII b)

Die in den Versuchen 39, 40 gewonnenen Rückstände (Verbindungen XXII a und XXII b) wurden aus 30 ml eines $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches (1 : 1) umkristallisiert. Die farblosen Produkte wurden abgenutscht und getrocknet.

XXIV a: Ausbeute (Versuch 39, 41): 480 mg (82 %). Schmp. 157 - 158⁰.

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{OP}_3\text{S}$ (583,6)

Ber. C 63,80 H 4,84 N 7,20

Gef. C 63,25 H 5,05 N 7,13

XXIV b: Ausbeute (Versuch 40, 42): 445 mg (88 %). Schmp. 109⁰.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}_3\text{S}$ (505,5)

Ber. C 61,77 H 5,18 N 8,31

Gef. C 61,12 H 5,51 N 7,87

Versuch 43 - 46: 2-Methyl-2-phenylamino-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen) (XXV),

2-Methyl-2-methylphenylamino-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-
tri(λ^5 -phosphazen) (XXVI),

2-Benzylamino-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri-
(λ^5 -phosphazen) (XXVII) und

2-Benzylmethylamino-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-
tri(λ^5 -phosphazen) (XXVIII)

In je einer Lösung von 4 mMol des entsprechenden Amins (a) Anilin: 375 mg; b) Methylanilin: 430 mg; c) Benzylamin: 430 mg; d) Benzylmethylamin: 485 mg) in 10 ml CCl_4 wurden je 920 mg (2 mMol) $\text{MePH}(\text{NPh}_2\text{P})_2\text{N}$ aufgeschlämmt. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß (aufgesetztes CaCl_2 -Trockenrohr) 48 Stunden (a), 60 Stunden (b) bzw. 12 Stunden (c und d) zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde abfiltriert und eingedampft, und der Rückstand zweimal aus CH_3CN (lösen in 50 ml; einengen auf 5 - 10 ml) umkristallisiert.

XXV: Ausbeute: 580 mg (52 %). Schmp. 157 - 159⁰

$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{P}_3$ (550,5)

Ber. C 67,61 H 5,30 N 10,17

Gef. C 67,37 H 5,62 N 9,85

XXVI: Ausbeute: 540 mg (48 %). Substanz nicht analysenrein erhalten, NMR-spektroskopisch identifiziert (s. Tabelle 16, Abschnitt 3.8)

XXVII: Ausbeute: 680 mg (60 %). Schmp. 149 - 150°

$C_{32}H_{31}N_4P_3$ (564,6)

Ber. C 68,06 H 5,53 N 9,92

Gef. C 67,81 H 5,85 N 10,01

XXVIII: Ausbeute: 660 mg (57 %). Schmp. 107 - 108°

$C_{33}H_{33}N_4P_3$ (578,6)

Ber. C 68,49 H 5,74 N 9,68

Gef. C 68,01 H 6,02 N 9,45

Versuch 47 Umsetzungsversuch von $MePH(NPh_2P)_2N$ mit $PhSO_2N_3$

Eine Lösung von 920 mg (2 mmol) $MePH(NPh_2P)_2N$ und 385 mg $PhSO_2N_3$ (2 mmol) in 15 ml Chlorbenzol wurde auf 100° erwärmt und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Äther versetzt, worauf Kristalle ausfielen. 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren ließen keine Aussage über das Reaktionsprodukt zu.

Versuch 48: Umsetzungsversuch von Verbindung XII a mit



Eine Lösung von 920 mg (2 mmol) $MePH(NPh_2P)_2N$ in 10 ml CCl_4 wurde 4 Stunden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß (aufgesetztes $CaCl_2$ -Trockenrohr) erhitzt, anschließend filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in CH_3CN aufgenommen. In dieser Lösung wurden 385 mg (2 mmol)

NaHTos aufgeschlämmt. Nach 12 Stunden Rückfluß unter Feuchtigkeitsausschluß (s.o.) wurde die Lösung abfiltriert. Beim Erkalten fielen aus der Lösung Kristalle aus, die abgefrittet wurden. ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von dieser Substanz zeigten zum größten Teil Verbindung XII a, ließen aber sonst keine weitere Aussage zu.

Versuch 49 - 51: Bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]nickel II (XXIX a),

Bis[2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato nickel] II (XXIX b) und

Bis[2-(4-methoxyphenyl)-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]nickel II (XXIX c)

Je 2 mmol der Verbindungen XXII a - c (XXII a: 1.140 mg; XXII b: 985 mg; XXII c: 1.170 mg) wurden in einer Lösung von 110 mg (2 mmol) Natrium-methanolat in 10 ml Methanol gelöst. Zugabe einer Lösung von 240 mg (1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Methanol ergab fast augenblicklich einen farbigen feinkristallinen Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 25 ml Nitrobenzol umkristallisiert wurde.

XXIX a: Ausbeute: 0,98 g (94 %). Violette Kristalle vom Schmp. 302° .

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6\text{S}_2\text{Ni}$ (1.039,7)	Ber.	C 57,80	H 4,45	N 8,07
	Gef.	C 57,94	H 4,34	N 8,06

XXIX b: Ausbeute: 1,07 g (90 %). Lavendelblaue Kristalle vom Schmp. 241⁰.

$C_{60}H_{50}N_6O_2P_6S_2Ni$ (1.195,8)	Ber.	C 60,24	H 4,21	N 7,02
	Gef.	C 59,92	H 4,50	N 7,03

XXIX c: Ausbeute: 1,26 g (89 %). Türkisfarbene Kristalle vom Schmp. 241 - 242⁰.

$C_{62}H_{54}N_6O_2P_6S_2Ni$ (1.223,9)	Ber.	C 60,84	H 4,45	N 6,86
	Gef.	C 60,57	H 4,92	N 6,65

Versuch 52 - 54: Bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]palladiumII (XXX a),

Bis[2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]palladium II (XXX b) und

Bis[2-(4-methoxyphenyl)-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]palladium II (XXX c)

180 mg (1 mMol) $PdCl_2$ lösten sich in 25 ml CH_3CN unter Rückflußkochen innerhalb von 20 Minuten unter Bildung des Komplexes $(CH_3CN)_2PdCl_2$ auf. Je eine solche Lösung wurde rasch zu je einer Lösung von 2 mMol der Verbindung XXII a, b bzw. c (XXII a: 1.140 mg; XXII b: 985 mg; XXII c: 1.170 mg) und 110 mg (2 mMol) NaOMe in Methanol gegeben. Innerhalb kurzer Zeit fiel ein farbiger, feinkristalliner Niederschlag aus. Kurzes Aufkochen

und starkes Rühren vervollständigten die Reaktion. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 10 - 20 ml Nitrobenzol umkristallisiert.

XXX a: Ausbeute: 930 mg (86 %). Orange-braune Kristalle vom Schmp. 303 - 304⁰

$C_{50}H_{46}N_6P_6S_2Pd$ (1.087,3)	Ber.	C 55,19	H 4,26	N 7,72
	Gef.	C 54,66	H 4,49	N 7,52

XXX b: Ausbeute: 1.000 mg (80 %). Rotbraune Kristalle vom Schmp. 249⁰

$C_{60}H_{50}N_6O_2P_6S_2Pd$ (1.243,5)	Ber.	C 57,94	H 4,05	N 6,75
	Gef.	C 57,47	H 3,81	N 6,67

XXX c: Ausbeute: 990 mg (78 %). Rotbraune Kristalle vom Schmp. 283 - 284⁰

$C_{62}H_{54}N_6O_2P_6S_2Pd$ (1.271,5)	Ber.	C 58,53	H 4,27	N 6,60
	Gef.	C 58,00	H 4,63	N 6,52

Versuch 55 - 57: Bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]platinII (XXXI a) und

Bis[2-phenoxy-4,4,6,6-tetraphenyl-2-thioxocyclotri-
(λ^5 -phosphaza)-3,5-dienato]platinII (XXXI b)

Je 475 mg (1 mMol) $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ (vgl. 164) wurden unter Aufkochen in 10 ml CH_3CN gelöst. Diese heiße Lösung wurde in eine Lösung von jeweils 2 mMol der Verbindung XXII a, b bzw. c (XXII a: 1.140 mg; XXII b: 985 mg und XXII c: 1.170 mg) und 110 mg (2 mMol) NaOMe in Methanol gegeben. Das hellgelbe, klare Gemisch wurde bei leichtem Sieden gehalten. Nach 10 Minuten setzte Trübung ein. Nach dem Abkühlen war über Nacht ein feinkristalliner, hellgelber Niederschlag entstanden, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 5 - 10 ml Nitrobenzol umkristallisiert wurde.

Im Falle der Umsetzung mit Verbindung XXII c fielen keine Kristalle aus. Das Gemisch wurde beim Einengen ölig. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte in diesem Falle nur zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei -35,5 und -14,3 ppm (vgl. Abschnitt 4.3; Tabelle 17).

XXXI a: Ausbeute: 990 mg (84 %). Hellgelbe Kristalle vom Schmp. $281 - 282^\circ$

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{P}_6\text{S}_2\text{Pt}$ (1.176,2)	Ber.	C 51,04	H 3,94	N 7,14
	Gef.	C 50,56	H 4,06	N 7,24

XXXI b: Ausbeute: 1.210 mg (91 %). Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 186°

$C_{60}H_{50}N_6O_2P_6S_2Pt$ (1.332,2)	Ber.	C 54,05	H 3,78	N 6,30
	Gef.	C 54,71	H 4,29	N 6,37

Versuch 58: Umsetzung von Verbindung XXII b mit Zink(II)nitrat

Zu einer Lösung von 985 mg (2 mMol) der Verbindung XXII b und 110 mg (2 mMol) NaOMe in 10 ml Methanol wurde eine Lösung von 235 mg (1 mMol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 5 ml Methanol getropft. Es fiel eine klebrige Masse aus, die sich bei Rühren über Nacht wieder löste. Die Reaktionslösung wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und mit 2 ml Äther versetzt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 600 mg (57 %). Das Produkt wurde entsprechend den eingesetzten Molverhältnissen nicht analysenrein erhalten. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei -39,8 und -14,1 ppm (vgl. Abschnitt 4.3; Tabelle 17).

Versuch 59: Umsetzung der Verbindung XXII b mit Chrom(III)bromid

Zu einer Lösung von 1,475 g (3 mMol) der Verbindung XXII b und 165 mg (3 mMol) NaOMe in 15 ml Methanol wurde unter Rühren eine Lösung von 400 mg (1 mMol) $CrBr_3 \cdot 6H_2O$ in 5 ml Methanol innerhalb von 10 Minuten getropft. Nach Rühren über Nacht wurde der hellgrüne Niederschlag abgenutscht und aus 5 ml Benzonitril unkristallisiert. Ausbeute: 1,5 g (98 %). Farblose Kristalle vom Schmp. 245° .

$C_{75}H_{69}N_9P_9S_3Cr$	Ber.	C 59,09	H 4,56	N 8,27
	Gef.	C 60,28	H 4,90	N 8,25

Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 bei -26,6 und -8,6 ppm (vgl. Abschnitt 4.3; Tabelle 17).

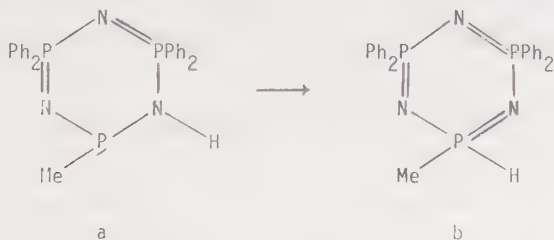
Hydroxy-, Thiol-, Selenolphosphine, Aminophosphine und schließlich auch Alkylphosphine sind im Sinne einer 1,2-Verschiebung isomer zu den Phosphinchalkogeniden bzw. -iminen und -alkylenen:



$\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{NZ}, \text{CZ}_2$ (Z: Substituent)

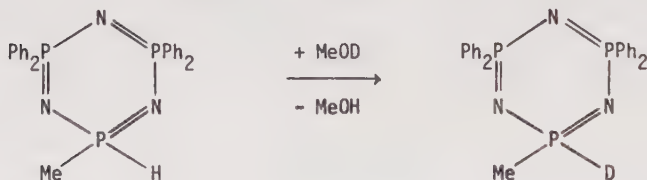
Im Falle $\text{Y} = \text{H}$ können die beiden Isomeren Gleichgewichte bilden. Die Lagen dieser Gleichgewichte werden anhand umfassender Literaturübersichten diskutiert und mit den Isomerieverhältnissen bei $\text{Y} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ und Silyl verglichen (Abschnitt 2.1 - 2.5).

Einen speziellen Fall für $\text{X} = \text{N}$ bilden die P-Hydridocyclotri(phosphazen)e. Anders als im Normalfall, liegt hier nicht die Aminophosphinform a, sondern die Phosminimininform b vor (vgl. Abschnitt 2.5).



Dessenungeachtet sollten die P-Hydridocyclotri(phosphazen)e gegenüber Elektrophilen als ambivalente Systeme auftreten können, wenn sich ein Cyclotri(phosphaza)dien/Cyclotri(phosphazen)-Gleichgewicht einzustellen vermag.

Tatsächlich kann im Sinne einer solchen Mobilität das Proton des 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)s mit Methan-[D]ol gegen ein Deuteron ausgetauscht werden (Abschnitt 2.6.1):

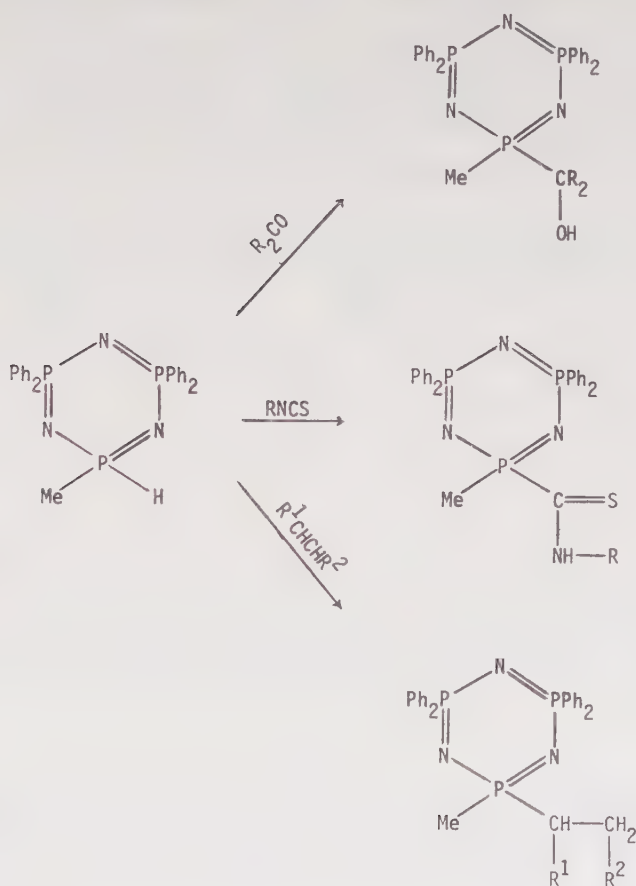


Dieses Hydridocyclotri(phosphazen) vermag weiterhin mit einer breiten Vielfalt von Elektrophilen zu reagieren. Dabei greift das Elektrophil stets am Phosphor an, d.h. es entsteht das Produkt, das aus der Reaktion mit der Form a resultiert. Auch bekannt reaktionsträge Partner, die z.B. mit den vergleichbaren Phosphinoxiden bzw. Hydrogenphosphiten nur basen-katalysiert reagieren, setzt sich das 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) verhältnismäßig rasch um. Daraus läßt sich schließen, daß die Konzentration der Aminophosphin-Form a im Aminophosphin/Phosphinimin-Gleichgewicht größer sein muß als die Hydroxyphosphin-Konzentration im Hydroxyphosphin/Phosphinoxid-Gleichgewicht.

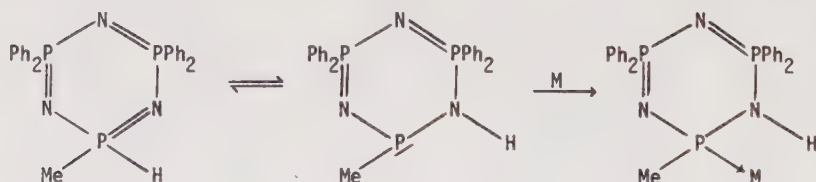
Im einzelnen werden auf diese Weise eine Anzahl neuer Cyclotri(phos-

phazen) zugänglich: Carbonylverbindungen, Isothiocyanate und elektronen-
arme Olefine werden unter Einschub in die PH-Bindung addiert

(Abschnitt 2.6.3, 2.6.4, 2.6.6):



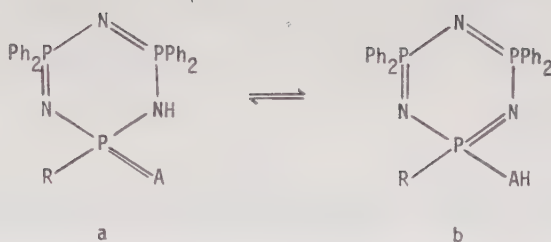
In diese Reihe gehören auch die schon bekannten Reaktionen mit Methyljodid und Halogen bzw. Tetrahalogenmethan, bei denen das Proton gegen den Methylrest bzw. gegen Halogen substituiert wird (Abschnitt 2.6.2, 2.6.7). Mit Permanganat bzw. Schwefel entsteht das Cyclotri(phosphaza)-dienon bzw. das -dienthion. Mit Palladium- und Platindichlorid entstehen Cyclotri(phosphaza)dien-Komplexe, wobei das Metall das Proton vom Phosphor auf den benachbarten Stickstoff abdrängt und somit die Amino-phosphin-Form a stabilisiert (Abschnitt 2.6.9):



M = Pd/2, Pt/2

Dies sind die ersten Cyclophosphazen-Komplexe, in denen ein Metall über den Phosphor koordiniert. Diese Verbindungen können auch als - ebenfalls erste - metallsubstituierte Cyclophosphazene aufgefaßt werden.

Durch die vorstehend erwähnte Chalkogenaddition entstehen Cyclotri(phosphaza)dienone bzw. -dienthione, die erneut ambivalente Systeme darstellen, und zwar hier im Sinne einer 1,3-Verschiebung.



Als Diskussionsgrundlage wird wieder eine allgemeine Übersicht zur Isomerie bzw. Tautomerie

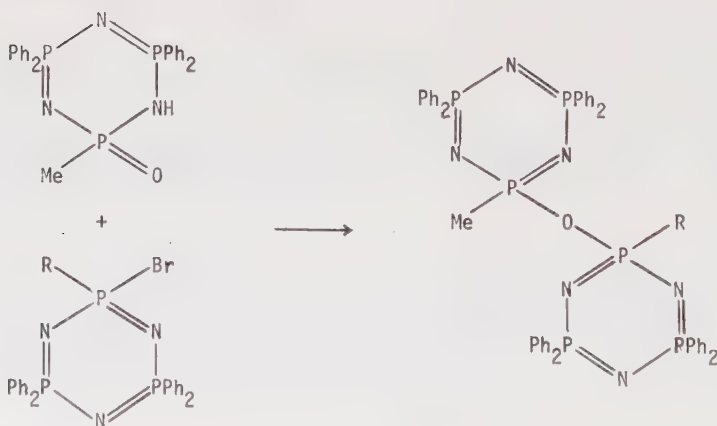


für $X = \text{CZ}_2$, NZ , S und $\text{A} = \text{NZ}$, O , S geboten (Abschnitt 3.1 - 3.5). Für $X = \text{NZ}$, $\text{A} = \text{O}$, S und $\text{Y} = \text{H}$ besteht unter den verschiedenen Autoren keine Einigkeit über die Lage solcher Gleichgewichte, da sich die Aussagen auf eine unterschiedliche Interpretation oder IR-Befunde stützen. Für den vorliegenden Fall des Cyclotri(phosphaza)dienon/Cyclotri(phosphazen)-ol-Gleichgewichtes konnte dagegen mit der ^{31}P -NMR-Spektroskopie eindeutig bewiesen werden, daß sowohl für $\text{A} = \text{O}$ als auch für $\text{A} = \text{S}$ dieses Gleichgewicht in Lösung (Nitrobenzol) überwiegend auf der linken Seite liegt (Abschnitt 3.6, 3.7)



Im Gegensatz zur Lage des Prototropiegleichgewichtes erfolgt Methylierung in beiden Fällen am Chalkogen im Sinne einer kinetisch kontrollierten Reaktion (Abschnitt 3.6.1, 3.7.1). Für A = O konnte analog ähnlicher in der Literatur beschriebener Versuche die Verbindung in die thermodynamisch stabilere Form umgelagert werden (Abschnitt 3.6.2).

Im gleichen Sinne erfolgt für A = O die Reaktion mit Halogencycлотri-(phosphazen)en am Sauerstoff (Abschnitt 3.6.3):

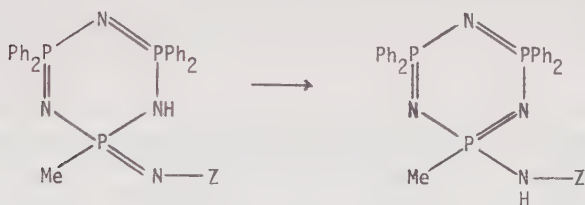


R = Me

OPh

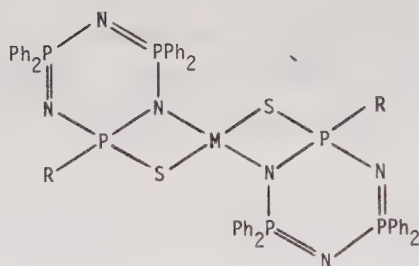
Mit $R = OPh$ ist zum ersten Male ein unsymmetrisches Anhydrid dieser Art dargestellt worden, das für die Kernresonanz wertvolle Aufschlüsse über Kopplungsverhältnisse in solchen Systemen bietet.

Anders als für $A = O$, S liegt für $A = NPhenyl$, $NBenzyl$ das Prototropiegleichgewicht auf der rechten Seite des Cyclotri(phosphazen)s



Die untersuchten Verbindungen sind wieder nach einer bekannten Darstellungsmethode aus dem Hydridocyclotri(phosphazen) mit Tetrachlorkohlenstoff und dem entsprechenden Amin erhältlich (Abschnitt 3.8.).

Auch für Übergangsmetalle bietet sich grundsätzlich die Alternative: Koordination am Stickstoff oder Chalkogen. Mit $A = S$ (nicht mit $A = O$) entstehen Cyclotri(phosphaza)dienthionat-Komplexe. Ihre Stöchiometrie sowie die ^{31}P -NMR-Ergebnisse weisen darauf hin, daß sowohl der Stickstoff als auch der Schwefel koordiniert und also Chelate entstehen, obwohl sich unter strenger Beachtung der üblichen Strukturelemente solche Chelate im Modell nicht konstruieren lassen (Abschnitt 4.3):



R = Me, OPh, C₆H₄OMe

M = Ni, Pd, Pt

Erste Ergebnisse einer in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalyse des Komplexes mit R = Me und M = Ni bestätigen die Annahme eines Vierringchelate-Komplexes mit NiN₂S₂-planar-Struktur. Es wird angenommen, daß die anderen analog dargestellten und kristallin erhaltenen Verbindungen die gleiche Struktur besitzen. Dies sind die ersten Komplexe der d⁸-Metalle mit A = S und X = NZ (vgl. Abschnitt 4.1.), sowie ebenfalls die ersten mit Cyclotri(phosphaza)dienthionaten dargestellten Vierringchelate.

Mit R = C₆H₄OMe und M = Pt sowie R = Me und M = Zn, Cr entstehen offenbar keine Chelate, wie aus den ³¹P-NMR-Spektren zu schließen ist.

- 1 Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, Pure Appl.Chem. 29, 627 (1972)
- 2 K.Dimroth, Topics in Current Chemistry 38, 1 (1973)
- 3 D.D.Berlin und G.B.Butler, Chem.Rev. 60, 243 (1960)
- 4 a) A.Michaelis und R.Kaehne, Chem.Ber. 31, 1048 (1898)
b) A.E.Arbusov, J.Russ.Phys.Chem.Soc. 38, 687 (1906); C. 1906, 1639
- 5 R.G.Cavell, R.D.Leary, A.R.Sanger und A.J.Tomlinson, Inorg.Chem. 12, 1374 (1973)
- 6 K.Issleib und B.Walter, Angew.Chem. 79, 59 (1967)
- 7 K.Moedritzer, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 19 (1962)
- 8 K.Issleib, B.Walter und E.Fluck, Z.Chem. 8, 67 (1968)
- 9 L.W.Daasch, J.Am.Chem.Soc. 80, 5301 (1958)
- 10 O.Stelling, Z.Physik.Chem. 117, 161 (1925);
Z.Physik.Chem. 117, 194 (1925)
- 11 B.B.Hunt und B.C.Saunders, J.Chem.Soc. 1957, 2413
- 12 B.Walter, J.Organomet.Chem. 38, 237 (1972)
- 13 D.D.Magnelli, G.Tesi, J.U.Lowe und W.E.McQuiston,
Inorg.Chem. 5, 457 (1966)
- 14 J.E.Griffith und A.B.Burg, Proc.Chem.Soc.(London) 1961, 12;
J.Am.Chem.Soc. 84, 3442 (1962)
- 15 S.G.Warren, Angew.Chem. 80, 649 (1968)
- 16 P.Nylen, Z.Anorg.Allg.Chem. 235, 161 (1938)
- 17 G.O.Doack und L.D.Freedman, Chem.Rev. 61, 31 (1961)
- 18 Z.Luz und B.Silver, J.Am.Chem.Soc. 84, 1091 (1962)
- 19 Z.Luz und B.Silver, J.Am.Chem.Soc. 83, 4518 (1961)
- 20 Z.Luz und B.Silver, J.Am.Chem.Soc. 84, 1095 (1962)

- 21 W.J.Bailey und R.B.Fox, J.Org.Chem. 28, 531 (1963)
- 22 P.R.Hammond, J.Chem.Soc. 1962, 1365
- 23 R.Curci und A.M.Piepoli, Boll.sci.Fac.Chim.ind.Bologna 27, 237 (1969)
- 24 R.Curci und G.Modena, Tetrahedron 26, 4189 (1970)
- 25 T.L.Emmick und R.L.Letsinger, J.Am.Chem.Soc. 90, 3459 (1968)
- 26 H.J.Brass, R.A.DiPrete, J.O.Edwards, R.G.Lawler, R.Curci und G. Modena, Tetrahedron 26, 4555 (1970)
- 27 H.G.Cook, J.D.Ilett, B.C.Saunders, G.J.Stacey, H.G.Watson, I.G.E.Wilding und S.J.Woodcock, J.Chem.Soc. 1949, 2921
- 28 S.G.Warren, Angew.Chem. 80, 649 (1968)
- 29 J.Michalski und A.Zwierzak, Chem.Ind.(London) 1960, 376
- 30 F.Suckfüll und H.Haubrich, Angew.Chem. 70, 238 (1958)
- 31 V.A.Ginsburg, M.N.Vasilyeva, S.S.Dubov und A.Y.Bakubovich, Zh.Obshch.Khim. 30, 2854 (1960); C.A. 55, 17 477 (1961)
- 32 D.C.Morrison, J.Org.Chem. 23, 1072 (1958)
- 33 N.Kreuzkamp, K.Storck, Naturwissenschaften 47, 497 (1960)
- 34 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva, Izv.Akad.Nauk SSSR Ser.Khim.1968, 2391; C.A. 71, 3438a (1969)
- 35 M.M.Sidky und F.H.Osman, Tetrahedron 29, 1725 (1973)
- 36 I.G.M.Campbell und I.D.R.Stevens, Chem.Comm. 1966, 505
- 37 F.Ramirez und S.Dershowitz, J.Org.Chem. 22, 1282 (1957)
- 38 I.M.Magdeev, Ya.A.Levin und B.E.Ivanov, Zh.Obshch.Khim. 42, 2415 (1972); J.Gen.Chem.USSR 42, 2409 (1972)
- 39 E.A.Titov und A.P.Adveenko, Zh.Obshch.Khim. 41, 797 (1971); J.Gen. Chem. USSR, 41, 803 (1971)
- 40 E.A.Titov, A.P.Adveenko und A.Ya.Mekh, Zh.Obshch.Khim. 42, 2577 (1972); J.Gen.Chem. USSR 42, 2568 (1972)
- 41 E.A.Titov und A.P.Adveenko, Zh.Obshch.Khim. 43, 1686 (1973); J.Gen.Chem. 43, 1672 (1973)

- 42 J.Chatt und B.T.Heaton, J.Chem.Soc.(A), 1968, 2745
- 43 M.A.Bennett und T.R.B.Mitchell, J.Organomet.Chem. 70, C30 (1974)
- 44 V.A.Gilyarov, Khim.i Primenenie Fosfororgan.Soedinenii Akad. NaukSSSR Trudy loi Konferents 1955, 275; C.A. 52, 243 (1958)
- 45 J.Kennedy, Chem.Ind.(London), 1956, 1348
- 46 A.N.Pudovik, T.M.Sudakova, O.E.Raevskaja und V.A.Fedechkina Zh.Obshch.Khim. 42, 1727 (1972); J.Gen.Chem.USSR 42, 1715 (1972)
- 47 A.N.Pudovik und T.M.Sudakova, Zh.Obshch.Khim. 42, 1646 (1972)
- 48 A.N.Pudovik, T.M.Sudakova und G.I.Evstaf'ev, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 208, 111 (1973)
- 49 A.N.Pudovik, T.M.Sudakova und G.I.Evstaf'ev, Zh.Obshch.Khim. 44, 2410 (1974)
- 50 V.S.Abramov und V.K.Khairullin, Zh.Obshch.Khim. 26, 811 (1956); C.A. 50, 14 606 (1956)
- 51 W.F.Barthel, P.A.Giang und S.A.Hall, J.Am.Chem.Soc. 76, 4186 (1954)
- 52 W.Lorenz, A.Henglein und G.Schrader, J.Am.Chem.Soc. 77, 2554 (1955)
- 53 B.A.Arbusov, V.M.Zoroastrova und G.A.Tudrif, Bull.Acad.Sci.USSR 1970, 83
- 54 A.F.Janzen und O.Ch.Vaidya, Can.J.Chem. 51, 1136 (1973)
- 55 T.A.Guseva, L.M.Kozlov und I.M.Shermergorn, Zh.Obshch.Khim. 43, 292 (1973)
- 56 M.M.Sidky und F.H.Osman, J.Prakt.Chem. 315, 881 (1973)
- 57 A.N.Pudovik, I.V.Konovalova und L.A.Burnaeva, Zh.Obshch.Khim. 41, 2413 - 2417 (1971); J.Gen.Chem.USSR 41, 2439 (1971)
- 58 V.S.Abramov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 73, 487 (1950)
- 59 E.K.Fields, J.Am.Chem.Soc. 74, 1528 (1952)
- 60 A.N.Pudovik und J.P.Kitaev, Zh.Obshch.Khim. 22, 467 (1952); C.A. 47, 2687a (1953)
- 61 A.N.Pudovik und J.P.Kitaev, Zh.Obshch.Khim. 22, 462 (1952); C.A. 47, 2686f (1953)

- 62 V.A.Kukhtin, V.S.Abramov und K.M.Orekhova, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 128, 1198 (1960); C.A. 54, 7536 (1960)
- 63 Yu.E.Utkin, A.S.Sergeeva, V.Tarasov, V.K.Promenkov und S.Z.Ivin, J.Gen.Chem. USSR 37, 2581 (1967)
- 64 I.G.M.Campbell, J.Chem.Soc.(C) 1968, 3026
- 65 V.K.Promenkov und S.Z.Ivin, Russ.Chem.Rev. 37, 670 (1968)
- 66 M.I.Kabatschnik und T.Ya.Medved,Dokl.Akad.Nauk SSSR 84,689 (1952); C.A. 47, 2724 (1953)
- 67 M.I.Kabatschnik und T.Ya.Medved,Dokl.Akad.Nauk SSSR 84, 717 (1952); C.A. 47, 3226c (1953)
- 68 M.I.Kabatschnik und T.Ya.Medved,Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1953, 868; C.A. 49, 840c (1955)
- 69 M.I.Kabatschnik und T.Ya.Medved,Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1954, 1024; C.A. 50, 219i (1956)
- 70 M.I.Kabatschnik, T.Ya.Medved, N.M.Dyatlova, O.G.Arkipova und M.V.Rudomino, Russ.Chem.Rev. 37, 503 (1968)
- 71 K.Issleib und B.Walter, J.Organomet.Chem. 22, 375 (1970)
- 72 P.I.Sanin, M.G.Voronkov, E.S.Shepeleva und B.I.Ionin, Dokl.Akad.Nauk SSSR 132, 145 (1960)
- 73 B.A.Arbusov, N.A.Polezhaeva und V.S.Vinogradova, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1960, 1219; C.A. 55, 470 (1960)
- 74 K.J.M.Andrews und F.R.Atherton, J.Chem.Soc. 1960, 4682
- 75 A.N.Pudovik und B.A.Arbusov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 73, 327 (1950); C.A. 45, 2853 (1951)
- 76 B.Bochwic und J.Michalski, Nature (London) 167, 1035 (1951)
- 77 A.N.Pudovik, Zhur.Obshch.Khim. 22, 1143 (1952)
- 78 A.N.Pudovik und D.Kh.Yarmukhametova, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd. Khim.Nauk 1952, 721; C.A. 47, 10 467 (1953)
- 79 A.N.Pudovik, Dokl.Akad.Nauk SSSR 85, 349 (1952); C.A. 47, 5351 (1953)

- 80 A.N.Pudovik, Zhur.Obshch.Khim. 22, 1371 (1952); C.A. 47, 4837 (1953)
- 81 A.N.Pudovik, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1952, 926;
C.A. 47, 10 467 (1953)
- 82 A.N.Pudovik und D.Kh.Yarmukhametova, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.
Khim.Nauk 1954, 636; Bull.Akad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci. 1954, 543;
C.A. 49, 8789 (1955)
- 83 A.N.Pudovik, R.D.Sabirova und T.A.Tener, Zhur.Obshch.Khim. 24,
1026 (1954); C.A. 49, 8790a (1955)
- 84 B.A.Trofimov, A.S.Atavin, G.M.Gavrilova und G.A.Kalabin,
J.Gen.Chem.USSR 38, 2273 (1968)
- 85 F.L.Makyaer, N.V.Kirillov, A.V.Fokin und L.S.Rudnitzkaya,
J.Gen.Chem.USSR 40, 999 (1970)
- 86 B.P.Lugovkin, J.Gen.Chem.USSR 40, 1036 (1970)
- 87 R.C.Miller, J.S.Bradley und L.A.Hamilton, J.Am.Chem.Soc.
78, 5299 (1956)
- 88 A.N.Pudovik, D.Kh.Yarmukhametova, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.
Nauk 1954, 636; C.A. 49, 8789 (1955)
- 89 A.N.Pudovik, T.Kh.Gazizov und Yu.I.Sudarev, Zh.Obshch.Khim.
43, 2086 (1973)
- 90 A.N.Pudovik, T.Kh.Gazizov und A.M.Kibardin, Zh.Obshch.Khim. 44,
1210 (1974)
- 91 Th.K.Gazizov, A.M.Kibardin, A.P.Paschinkin, Yu.I.Sudarev und
A.N.Pudovik, Zh. Obshch.Khim. 43, 679 (1973)
- 92 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva und G.U.Zamaletdinova, Zh.Obshch.Khim.
43, 680 (1973)
- 93 A.N.Pudovik, A.M.Kibardin, Yu.I.Sudarev und T.Kh.Gazizov,
Zh.Obshch.Khim. 44, 522 (1974)
- 94 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva und G.U.Zamaletdinova, Zh.Obshch.Khim.
42, 2577 (1972)
- 95 R.A.N.McLean, Inorg.Nucl.Chem.Letters 5, 745 (1969)

- 96 W.H.Dietsche, *Tetrahedron* 23, 3049 (1967)
- 97 R.G.Cavell und H.J.Emeleus, *J.Chem.Soc.* 1964, 5825;
A.B.Burg und K.Gosling, *J.Am.Chem.Soc.* 87, 2113 (1965)
- 98 L.Maier, *Helv.Chim.Acta* 49, 1249 (1966)
- 99 A.B.Burg und Dae-KiKang, *J.Am.Chem.Soc.* 92, 1901 (1970)
- 100 G.Peters, *J.Org.Chem.* 27, 2198 (1962)
- 101 M.I.Kabatschnik und T.A.Mastryukova, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.*
1953, 163; *C.A.* 48, 3243d (1954)
- 102 J.Michalski und Z.Tulimowski, *Roczniki Chem.* 36, 1781 (1962);
C.A. 59, 10 109 (1963)
- 103 A.N.Pudovik und O.S.Durova, *Zh.Obshch.Khim.* 36, 1460 (1966);
C.A. 66, 11 009g (1967)
- 104 A.N.Pudovik und T.M.Moshkina, *Zh.Obshch.Khim.* 27, 1611 (1957);
C.A. 52, 3712e (1958)
- 105 L.Maier, *Helv.Chim.Acta* 49, 1000 (1966)
- 106 C.Krawiecki, J.Michalski, R.A.Y.Jones und A.R.Katritzky,
Rocz.Chem. 43, 869 (1969)
- 107 J.Escudié, C.Couret und J.Satgé, *C.R.Acad.Sci.Sér.* 280 (C),
783 (1975)
- 108 A.Schmidpeter und H.Roßknecht, *Angew.Chem.* 81, 572 (1969)
- 109 A.Schmidpeter und H.Roßknecht, *Z.Naturforsch.* 26b, 81 (1971)
- 110 A.Schmidpeter, J.Ebeling, H.Stary und C.Weingand, *Z.Anorg.Allg.Chem.*
394, 171 (1972)
- 111 M.Bermann und J.R.van Wazer, *Inorg.Chem.* 11, 209 (1972)
- 112 M.J.S.Dewar und V.P.Kubba, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 5685 (1960)
- 113 I.G.M.Campbell und J.K.Way, *J.Chem.Soc.* 1960, 5034
- 114 K.Pilgram und F.Korte, *Tetrahedron* 19, 137 (1963)
- 115 M.Wieber und J.Otto, *Chem.Ber.* 100, 974 (1967)

- 116 H.Nöth und L.Meinel, Z.Anorg.Allg.Chem. 349, 225 (1967)
- 117 O.Schmitz-DuMont, B.Ross und K.Klieber, Angew.Chem. 79, 869 (1967)
- 118 O.J.Scherer und G.Schieder, Angew.Chem. 80, 83 (1968)
- 119 G.Singh und H.Zimmer, Organomet.Chem.Rev. 2, 279 (1967)
- 120 H.Zimmer und G.Singh, "Advances in Chem.Series" 42, 17,
Am.Chem.Soc.Washington D.C., 1964
- 121 R.F.Hudson, R.J.G.Searle und F.H.Devitt, J.Chem.Soc. 1966 (B), 789
- 122 M.I.Kabatschnik und V.A.Gilyarov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 96, 991 (1954);
C.A. 49, 88 429 (1955)
- 123 G.Oertel, H.Malz und H.Holtschmidt, Chem.Ber. 97, 891 (1964)
- 124 A.J.Vetter und H.Nöth, Chem.Ber. 96, 1308 (1963)
- 125 V.S.Abramov und N.A.Ilina, Dokl.Akad.Nauk SSSR 125, 1027 (1959);
C.A. 53, 21 747 (1959)
- 126 V.Mark, J.Am.Chem.Soc. 85, 1884 (1963)
- 127 V.P.Eudakov, L.I.Mizrath und L.Y.Sandalova, Dokl.Akad.Nauk SSSR
167, 573 (1965); Zhur.Obshch.Khim. 35, 1314 (1965);
C.A. 63, 7038; 11 608 (1965)
- 128 A.N.Pudovik und E.S.Batyeva, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1968,
2391; C.A. 71, 3438a (1969)
- 129 A.N.Pudovik und E.S.Batyeva, Bull.Akad.Sci.USSR 1968, 2265
- 130 A.N.Pudovik, S.A.Terenteva und E.S.Batyeva, Dokl.Akad.Nauk SSSR
175, 616 (1967); C.A. 68, 2961s (1968)
- 131 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva und V.D.Nesterenko, J.Gen.Chem.USSR
40, 468 (1970)
- 132 V.S.Abramov und N.A.Ilina, Dokl.Akad.Nauk SSSR 125, 1027 (1959);
C.A. 53, 21 747 (1959)
- 133 W.Ried und H.Appel, Liebigs Ann.Chem. 679, 51 (1964)
- 134 R.F.Hudson, R.J.G.Scale und F.H.Devitt, J.Chem.Soc. (C)
1966, 1001

- 135 A.B.Burg und P.J.Slota, J.Am.Chem.Soc. 80, 1107 (1958)
- 136 H.H.Sisler und N.L.Smith, J.Org.Chem. 26, 4733 (1961)
- 137 G.Ewart, D.S.Payne, A.L.Porter und A.P.Lane, J.Chem.Soc. 1962, 3984
- 138 R.M.Kren und H.H.Sisler, Inorg.Chem. 9, 836 (1970)
- 139 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva und N.V.Yastremskaya, Zh.Obshch.Khim. 43, 2631 (1973)
- 140 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva und O.A.Raevskii, Zh.Obshch.Khim. 39, 1235 (1969); J.Gen.Chem.USSR 39, 1204 (1969)
- 141 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva und V.D.Nesterenko, Zh.Obshch.Khim. 44, 1411 (1974)
- 142 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva, V.D.Nesterenko und E.I.Goldfarb, Zh.Obshch.Khim. 44, 1014 (1974)
- 143 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva, V.D.Nesterenko und N.P.Anoshina, Zh.Obshch.Khim. 43, 32 (1973)
- 144 A.N.Pudovik, E.S.Batyeva, A.V.Ilyasov, V.D.Nesterenko, A.Sh.Murkhtarov und N.P.Anoshina, Zh.Obshch.Khim. 43, 145 (1973); J.Gen.Chem.USSR 43, 1442 (1973)
- 145 A.Schmidpeter und J.Ebeling, Angew.Chem. 80, 197 (1968)
- 146 D.E.C.Corbridge in Topics in Phosphorus Chemistry 6, 255, Interscience Publ. NY., 1969
- 147 J.Ebeling, Diss.Univ.München 1968
- 148 A.Schmidpeter und H.Eiletz, unveröffentlicht
- 149 K.Khaleeluddin und J.M.W.Scott, Chem.Ind.(London) 1966, 1034
- 150 C.E.Griffin und M.Gardon, J.Am.Chem.Soc. 89, 4427 (1967)
- 151 H.Timmeler und J.Kurz, Chem.Ber. 104, 3740 (1971)
- 152 G.Glaros und N.H.Cromwell, J.Chem.Educ. 48, 202 (1971)
- 153 W.C.Marsh und J.Trotter, J.Chem.Soc. (A) 1971, 1482
- 154 J.Trotter und S.H.Whitlow, J.Chem.Soc. (A) 1970, 455

- 155 J.Dyson und N.L.Paddock, Chem.Comm. 1966, 191
- 156 H.T.Searle, J.Dyson, T.N.Ranganathan und N.L.Paddock, J.Chem. Soc. Dalton 1975, 203
- 157 S.H.Mastin, Inorg.Chem. 13, 1003 (1974)
- 158 F.H.Allen und S.N.Sze, J.Chem.Soc. (A) 1971, 2054
- 159 E.A.Allen und W.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 1663 (1974)
- 160 A.Pidcock, R.E.Richards und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc. (A) 1966, 1707
- 161 R.K.Harris, Can.J.Chem. 42, 2275 (1964)
- 162 D.A.Duddell, J.G.Evans, P.L.Goggin, R.J.Goodfellow, A.J.Rest und J.G.Smith, J.Chem.Soc.(A) 1969, 2134
- 163 F.R.Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers LTD, London 1973
- 164 L.Ramberg, Chem.Ber. 40, 2578 (1907)
- 165 J.M.Jenkins und B.L.Shaw, Proc.Chem.Soc.(London) 1963, 279
- 166 J.M.Jenkins und B.L.Shaw, J.Chem.Soc. (A) 1966, 770
- 167 S.O.Grim, R.L.Keiter und W.McFarlane, Inorg.Chem. 6, 1133 (1967)
- 168 J.F.Nixon und A.Pidcock, Annual Rev.N.M.R.Spectroscopy 2, 346 (1969)
- 169 F.B.Ogilvie, J.M.Jenkins und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.Soc. 92, 1916 (1970)
- 170 R.A.Chittenden und L.D.Thomas, Spectrochim.Acta 1964, 1679
- 171 M.I.Kabatschnik, T.A.Mastrukova, A.E.Shipov und T.A.Melentyeva, Tetrahedron 9, 10 (1960)
- 172 W.Kuchen und H.Steinberger, Z.Anorg.Allg.Chem. 413, 266 (1975)
- 173 P.S.Pischtschimuka, Zh.Obshch.Khim. 44, 1406 (1912)
- 174 M.I.Kabatschnik, Phosphorus 1, 117 (1971)
- 175 L.Almasi, N.Popovici und I.Zsako, Chem.Ber. 106, 1384 (1973)
- 176 V.V.Kireev, G.S.Kolesnikov und S.S.Titov, Zh.Obshch.Khim. 40, 2015 (1970); J.Gen.Chem.USSR 40, 2002 (1970)

- 177 A.A.Volodin, V.V.Kireev, G.S.Kolesnikov und S.S.Titov, Zh.Obshch.Khim. 40, 2202 (1970); J.Gen.Chem.USSR 40, 2189 (1970)
- 178 A.A.Volodin, V.V.Kireev, V.V.Korshak, E.A.Filippov und V.M.Chukova, Zh.Obshch.Khim. 42, 1503 (1972); J.Gen.Chem.42, 1493 (1972)
- 179 A.A.Volodin, S.N.Zelenetskii, V.V.Kireev und V.V.Korshak, Zh.Obshch.Khim. 42, 1506 (1972); J.Gen.Chem.USSR 42, 1497 (1972)
- 180 A.A.Volodin, V.V.Kireev, V.V.Korshak und A.A.Fomin, Zh.Obshch.Khim. 43, 2206 (1973); J.Gen.Chem. 43, 2198 (1973)
- 181 M.I.Kabatschnik, V.A.Gilyarov und E.M.Popov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1961, 1022
- 182 E.I.Matrosov, V.A.Gilyarov und M.I.Kabatschnik, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1965, 1331; Bull.Akad.Sci.USSR 1965, 1301
- 183 J.P.Lampin und F.Mathey, Tetrahedron 28, 5367 (1972)
- 184 C.D.Schmulbach und V.R.Miller, Inorg.Chem. 5, 1621 (1966)
- 185 B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett und R.A.Shaw, J.Chem.Soc. (A) 1967, 679
- 186 H.R.Allcock und E.J.Walsh, J.Am.Chem.Soc. 94, 119 (1972)
- 187 H.R.Allcock und E.J.Walsh, J.Am.Chem.Soc. 94, 4538 (1972)
- 188 M.I.Kabatschnik und V.A.Gilyarov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim. Nauk 1956, 790
- 189 V.I.Shevtschenko, V.P.Tkatsch und A.V.Kirsanov, Zh.Obshch.Khim. 35, 1224 (1965)
- 190 J.T.Kay und B.K.Snell, Tetrahedron Lett. 1967, 2251
- 191 A.N.Pudovik, I.M.Aladzheva und V.G.Kotova, Zh.Obshch.Khim. 37, 1173 (1967)
- 192 V.A.Gilyarov, R.V.Kudryavtsev und M.I.Kabatschnik, Zh.Obshch.Khim. 36, 708 (1966); J.Gen.Chem. USSR 36, 722 (1966)
- 193 H.W.Roesky, W.Grosse Böwing, Angew.Chem. 83, 365 (1971); Z.Anorg.Allg.Chem. 386, 191 (1971)

- 194 B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett und R.A.Shaw, Proc.Chem.Soc.(London) 1961, 258; J.Chem.Soc. 1964, 4459
- 195 A.N.Pudovik und R.D.Gareev, Zh.Obshch.Khim. 45, 235 (1975)
- 196 L.Riesel und R.Somieski, Z.Anorg.Allg.Chem. 411, 148 (1975)
- 197 D.-L.Wagner, H.Wagner und O.Glemser, Z.Naturforsch. 30b, 88 (1975)
- 198 A.Schmidpeter und C.Weingand, Z.Naturforsch. 24b, 177 (1969)
- 199 B.Thomas, H.Shadow und H.Scheler, Z.Chem. 15, 26 (1975)
- 200 J.R. van Wazer und J.H.Letcher, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 169, Interscience Publ., N.Y., 1967
- 201 G.Allen, J.Dyson und N.L.Paddock, Chem.Ind.(London) 1964, 1832
- 202 A.Schmidpeter, H.Eiletz und H.Smetana, unveröffentlicht
- 203 G.Hägele, W.Kuchen und H.Steinberger, Z.Naturforsch. 29b, 349 (1974)
- 204 A.Schmidpeter und J.Högel, unveröffentlicht
- 205 E.G.Finer, J.Mol.Spectrosc. 23, 104 (1967)
- 206 K.Schumann und A.Schmidpeter, Phosphorus 3, 51 (1973)
- 207 J.R.Wasson, G.M.Woltermann und H.J.Stoklosa, Topics in Current Chemistry 35, 65 (1973)
- 208 K.Urata, K.Itoh und Y.Ishii, J.Organomet.Chem. 76, 203 (1974)
- 209 K.Urata, T.Yogo, K.Itoh und Y.Ishii, Bull.Chem.Soc.Jap. 47, 2709 (1974)
- 210 P.S.Shetty und Q.Fernando, Acta Crystallogr. B 25, 1294 (1969)
- 211 M.Calligaris, G.Nardin und A.Ripamonti, Chem.Comm. 1968, 1014; J.Chem.Soc. (A) 1970, 714
- 212 M.R.Churchill, J.Cooke, J.P.Fennessey und J.Wormald, Inorg.Chem. 10, 1031 (1971)
- 213 J.F.McConnell und V.Kastalsky, Acta Crystallogr. 22, 853 (1967)
- 214 N.V.Mani und A.J.Wagner, Acta Crystallogr. B 27, 51 (1971)
- 215 A.R.Allcock, E.C.Bissell und E.T.Shaw, Inorg.Chem. 12, 2963 (1973)

- 216 H.P.Calhoun und J.Trotter, J.Chem.Soc.Dalton 1974, 377
- 217 A.Schmidpeter, K.Blanck und F.R.Ahmed, in Vorbereitung
- 218 R.H.Holm und M.J.O'Connor, Progr.Inorg.Chem. 14, 241 (1971)
- 219 A.A.Borisenko, N.M. Sergejev und Yu.A.Ustynyuk, Mol. Phys. 22, 715 (1971)
- 220 A.A.Dudinskaya, G.A.Shvekhgeimer, S.S.Novikov und V.I.Slovetskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 182; C.A. 55, 18 559 (1961)
- 221 P.E.Jones, G.B.Ansell und L.Katz, Acta Crystallogr. B25, 1939 (1969)
- 222 P.Porta, A.Sgamelotti und N.Vinciguerra, Inorg. Chem. 7, 2625 (1969)
- 223 Q.Fernando und C.D.Green, J.Inorg. Nucl. Chem. 29, 647 (1967)
- 224 V.Kastalsky und J.F.McConnell, Acta Crystallogr. B25, 909 (1969)
- 225 P.S.Shetty und Q.Fernando, Acta Crystallogr. B25, 1294 (1969).
- 226 J.F.McConnell und V.Kastalsky, Acta Crystallogr. 22, 853 (1967)

Meinen Kollegen möchte ich an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit danken, insbesondere Herrn U. Türk, der mir bei der Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren und bei der Instandhaltung der Kernresonanzgeräte eine wertvolle Hilfe war, und Herrn J. Högel, der mir ein hilfreicher Diskussionspartner war. Herrn G. Resch sei für seine aufgeschlossene Mitarbeit an den Vierringchelaten gedankt.

Dank gebührt weiter Fräulein G. Bienlein für die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren, Frau G. Hanatschek für die IR-Spektren, Herrn Glasbläsermeister Ochs für die Anfertigung etlicher Glasgeräte und nicht zuletzt Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Durchführung von Verbrennungsanalysen.

Auch den Herren Dr. F. Köhler, Dr. F. Kreißl und K. Aicher danke ich für die Aufnahme der ^{31}P -FT-NMR-Spektren am Gerät Bruker HX90 der Technischen Universität München.

Lebenslauf

Klaus Blanck

geboren 2.3. 1943 in Berlin

Eltern: Heinz Blanck, Industriekaufmann

Irmgard Blanck,

geb. Keller

Ausbildung:

1949 - 1950 Grundschule in Broitzem bei Braunschweig

1950 - 1953 Grundschule Hamburg-Warwisch

1953 - 1954 Grundschule Hamburg-Niendorf

1954 - 1956 Oberschule Hamburg-Lokstedt

1956 - 1963 Bismarck-Gymnasium in Hamburg

1963 - 1969 Studium der Chemie an der Universität München

April 1967 Diplom-Vorprüfung

Mai 1969 Diplom-Hauptprüfung

seit Juli 1969 Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit am

Institut für Anorganische Chemie der

Universität München

seit Juli 1974 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistenten-
stelle an der Universität München

